ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



191. BAND HEFT 6 MÄRZ 1943

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Carl Wagner und *Vollprecht Stein*, Untersuchungen über die Flüchtigkeit von Chromhalogeniden und über Gleichgewichte bei der Chromierung von Eisen. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 12. 42.)

Carl Wagner, Über die Konzentrationsverteilung von Legierungsbestandteilen, die aus einem Trägergasstrom in einen Metallblock eindiffundieren. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 23. 12. 42.)

Carl Wagner, Die Ermittlung von Siedetemperaturen und Dampfdrucken durch Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit nach der Federwaagemethode von O. Ruff. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 12. 42.)

R. Jagitsch, Eine Bemerkung zu der Arbeit von K. E. Zimens. Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. (Eingegangen am 5. 1. 43.)

Bozo Težak, Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. IV. Über den Zusammenhang zwischen Kristallisations- und Koagulationserscheinungen bei *AgCl*-Fällungen (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 1. 12. 43.)

Gerhart Jander und *Günther Scholz*, Über die Chemie in wasserfreier Blausäure. (Mit 15 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 14. 1. 43.)

Bemerkung.

Wir liefern den Herren Autoren von Originalarbeiten 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Sonderdrucke (bis zu 100 Stück) auf Wunsch gegen Erstattung der Verlagskosten. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München, Sophienstraße 11, bzw.

Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Die Grundlagen der Chemie gelöster oder suspendierter Stoffe in flüssigem Jod.

Von

Gerhart Jander und Karl Heinrich Bandlow.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 42.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über das chemische Verhalten der Stoffe in nichtwässerigen, aber „wasserähnlichen" anorganischen Lösungsmitteln wie Fluorwasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Blausäure, Schwefeldioxyd u. a. m. werden die Reaktionen und Umsetzungen der in flüssigem Jod gelösten oder suspendierten Stoffe studiert.

Das flüssige Jod hat wie alle „wasserähnlichen" Lösungsmittel im weiteren Sinne des Wortes für manche anorganischen und organischen Substanzen ein Lösungsvermögen. Während das reine geschmolzene Jod den elektrischen Strom kaum leitet, leiten die Auflösungen einiger Substanzen hingegen ausgezeichnet, die gelösten Stoffe liegen in diesem Fall also als Elektrolyte vor. Die schwache Eigenleitfähigkeit des flüssigen Jods ist zum Teil auf eine geringe Eigendissoziation gemäß $2\,J_2 = J^+ + (J \cdot J_2)^- = J^+ + J_3^-$ zurückzuführen. Infolgedessen sind alle Verbindungen, die in Jod gelöst negative Jodionen abspalten (Jodide), „Basenanaloga", sie setzen sich durch eine „neutralisationsanaloge" Reaktion um mit allen Verbindungen, die positive Jodionen abzuspalten vermögen und daher „Säurenanaloga" sind (Jodchlorid, Jodbromid): $Me^IJ + J$ Halog. $= J_2 + Me^I$ Halog. Hierin bedeutet Me^I ein einwertiges Metall wie *Li, Na, K, Rb, Cs*, NH_4, *Ag* usw. und Halog. Chlor oder Brom. Diese Umsetzungen lassen sich durch präparative Versuche sicherstellen und konduktometrisch sowie potentiometrisch mit Silberelektroden verfolgen. Auch die den „wasserähnlichen" Lösungsmitteln eigentümliche Solvolyse ist in flüssigem Jod anzutreffen; so werden viele Cyanide, z. B. die des Natriums, Kaliums, Silbers und Quecksilbers, gemäß $Me^I(CN) + J_2 = Me^IJ + J(CN)$ solvolysiert. Ebenso ist die Erscheinung des amphoteren Verhaltens mancher Verbindungen in flüssigem Jod zu beobachten. Durch das starke „Basenanalogon" Kaliumjodid wird z. B. aus Bleichlorid das schwächere und schwerer lösliche Basenanalogon Bleijodid in Freiheit gesetzt ($PbCl_2 + 2\,KJ = PbJ_2 + 2\,KCl$), welches durch einen Überschuß von Kaliumjodid in eine Komplexverbindung übergeführt wird ($PbJ_2 + KJ = K[PbJ_3]$). Den Solvaten und Ammoniakaten im Aquosystem bzw. Ammonosystem der Verbindungen entsprechen im Jodosystem der Verbindungen die Polyjodide.

1. Zusammenhang der Untersuchungen und Fragestellungen.

Das Wasser und die „wasserähnlichen" anorganischen Lösungsmittel wie wasserfreier, flüssiger Fluorwasserstoff[1]), verflüssigtes

[1]) K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. **37** (1931) 684. Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 176.

Ammoniak[1]), kondensierter Schwefelwasserstoff[2]), Cyanwasersstoff[3]) sowie verflüssigtes Schwefeldioxyd[4]) und andere mehr sind durch eine Reihe gemeinsamer Merkmale ausgezeichnet.

1. Sie alle haben ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Lösungsvermögen für anorganische und organische Stoffe.

2. Die reinen Lösungsmittel leiten den elektrischen Strom nur in außerordentlich geringem Maße. Die schwache Eigenleitfähigkeit ist zurückzuführen auf eine geringfügige Dissoziation, die bei den einzelnen Lösungsmitteln in analoger Weise erfolgt.

$$
\begin{aligned}
2\,HF &= (H\cdot HF)^{+} + F^{-} &&= (H_2F)^{+} + F^{-}\\
2\,H_2O &= (H\cdot H_2O)^{+} + (OH)^{-} &&= (H_3O)^{+} + (OH)^{-}\\
2\,NH_3 &= (H\cdot NH_3)^{+} + (NH_2)^{-} &&= (NH_4)^{+} + (NH_2)^{-}\\
2\,H_2S &= (H\cdot H_2S)^{+} + (SH)^{-} &&= (H_3S)^{+} + (SH)^{-}\\
2\,SO_2 &= SO^{2+} + (O\cdot SO_2)^{2-} &&= (SO)^{2+} + (SO_3)^{2-}.
\end{aligned}
$$

3. Die Auflösungen zahlreicher Substanzen in ihnen aber leiten den elektrischen Strom unter Zersetzungserscheinungen vielfach ganz ausgezeichnet; die aufgelösten Stoffe liegen also häufig als Elektrolyte vor.

4. Die Lösungsmittel haben Neigung, sich an andere, abgesättigt erscheinende Substanzen anzulagern und mit ihnen Solvate zu bilden (Hydrate, Ammoniakate, Solvatation der Ionen usw.).

5. Im Zusammenhang mit der geringen Eigendissoziation des jeweiligen „wasserähnlichen" Lösungsmittels stehen Neutralisationsreaktionen bzw. „neutralisationenanaloge" Umsetzungen in ihnen. Substanzen, welche den positiven Bestandteil der Lösungsmittelmoleküle abdissoziieren, sind Säuren bzw. „Säurenanaloga". Sie setzen sich um mit Substanzen, welche den negativen Bestandteil der Lösungsmittelmoleküle abzudissoziieren in der Lage sind und daher als Basen bzw. „Basenanaloga" fungieren. Dabei werden die wenig dissoziierenden Moleküle des jeweiligen Lösungsmittels gebildet, und Salzlösungen hinterbleiben z. B.:

$$
\begin{aligned}
(H)Cl + K(OH) &= KCl + H_2O && \text{(in Wasser)}\\
(NH_4)NO_3 + K(NH_2) &= KNO_3 + 2\,NH_3 && \text{(in verfl. Ammoniak)}
\end{aligned}
$$

[1]) E. C. Franklin, The Nitrogen System of Compounds. Amer. Chem. Soc. Monogr. Ser. 68. New York 1935. [2]) Dissertation von H. Schmidt, Greifswald 1942. [3]) Bisher noch nicht publizierte Versuche von G. Scholz, Greifswald. [4]) G. Jander, Naturwiss. 26 (1938) 779 und 793. G. Jander und H. Mesech, Z. physik. Chem. (A) 183 (1938) 121, 255 und 277.

$(H)Cl + Na(SH) = NaCl + H_2S$ (in verfl. Schwefelwasserstoff)
$(SO)Cl_2 + [(CH_3)_4N]_2SO_3 = 2\,[(CH_3)_4N]Cl + 2\,SO_2$ (in fl. Schwefeldioxyd).

In wasserfreier Flußsäure sind interessanterweise bisher keine neutralisationenanalogen Reaktionen beobachtet worden, da, wie FREDENHAGEN[1]) gezeigt hat, alle Substanzen, welche sich zahlreich und meist elektrolytisch in Flußsäure lösen, in diesem Medium Fluorionen bilden und daneben verschiedenartige, komplexe Kationen; sie werden also alle gleichsam zu „Basenanaloga", auch Substanzen wie Salpetersäure: $HNO_3 + HF = (HNO_3 \cdot H)^+ + F^-$.

6. Charakteristisch für die wasserähnlichen anorganischen Lösungsmittel ist auch die Erscheinung der Solvolyse, die in Abhängigkeit von der Menge, Temperatur und Art des Solvens in qualitativer und quantitativer Hinsicht unterschiedlich verläuft. Bei dieser umgekehrten neutralisationenanalogen Reaktion wird ein gelöstes Salz oder eine salzartige Verbindung durch das jeweilige Lösungsmittel in Säurenanalogon und Basenanalogon zerlegt, wie die nachfolgend wiedergegebenen Beispiele lehren.

$NaCl + HF \rightarrow NaF + HCl$ (in wasserfreier Flußsäure)
$SnCl_4 + xH_2O \rightarrow SnCl_4 \cdot 4\,H_2O \rightarrow Sn(OH)_4 \rightarrow SnO_2$ (in Wasser)
$GeCl_4 + 6\,NH_3 \rightarrow GeCl_4 \cdot 6\,NH_3 \rightarrow Ge(NH)_2 \rightarrow Ge_3N_4$ (in flüssigem Ammoniak)
$Cd(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow CdS + 2\,H(CH_3COO)$ (in verflüss. Schwefelwasserstoff)[2])
$WCl_6 + SO_2 \rightarrow WOCl_4 + SOCl_2$ (in flüss. Schwefeldioxyd)[3]).

7. Als bemerkenswerte Eigentümlichkeit für die wasserähnlichen Solventien ist weiterhin das Vorhandensein von amphoteren Elementen bzw. von ihren dem jeweiligen Lösungsmittelsystem entsprechenden amphoteren Verbindungen hervorzuheben. Sie verhalten sich stärkeren Säurenanaloga gegenüber als Basenanaloga, stärkeren Basenanaloga gegenüber aber als Säurenanaloga.

$Al(OH)_3 + 3\,HCl = AlCl_3 + 3\,H_2O$
$Al(OH)_3 + 3\,KOH = K_3(AlO_3) + 3\,H_2O$ } in Wasser

$Zn(NH_2)_2 + 2\,NH_4J = ZnJ_2 + 4\,NH_3$
$Zn(NH_2)_2 + 2\,K(NH_2) = K_2[Zn(NH)_2] + 2\,NH_3$ } in flüssigem Ammoniak

[1]) K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. **37** (1931) 684. Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 176. [2]) Dissertation von H. SCHMIDT, Greifswald 1942. [3]) Bisher unveröffentlichte Versuche von W. BEHNE, Greifswald.

$$\left.\begin{array}{ll} As_2S_3 + 6\,HCl & = AsCl_3 + 3H_2S \\ As_2S_3 + 6\,[(C_2H_5)_3NH]SH & = 2\,[(C_2H_5)_3NH]_3AsS_3 + 3\,H_2S \end{array}\right\}\ \text{in verflüssigtem Schwefelwasserstoff}$$

$$\left.\begin{array}{ll} Al_2(SO_3)_3 + 3\,SOCl_2 & = 2\,AlCl_3 + 6\,SO_2 \\ Al_2(SO_3)_3 + [(CH_3)_4N]_2SO_3 & = 2\,[(CH_3)_4N]_3\{Al(SO_3)_3\} \end{array}\right\}\ \text{in verflüssigtem Schwefeldioxyd.}$$

8. Schließlich sei noch als Charakteristikum für die wasserähnlichen Lösungsmittel ihre Fähigkeit erwähnt, „potentielle Elektrolyte" in Elektrolyte überzuführen, und zwar unter Mitwirkung der Lösungsmittelmoleküle. Das Ammoniak und die Amine z. B. sind an und für sich keine Elektrolyte, löst man sie aber in einem der genannten Lösungsmittel auf, so werden aus ihnen mehr oder weniger starke Elektrolyte, und zwar Basenanaloga.

$$NH_3 + HOH = NH_4OH = NH_4^+ + OH^- \quad \text{(in Wasser)}$$

$$2\,(C_2H_5)_3N + 2\,SO_2 = \{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}SO_3 = \{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}^{2+} + SO_3^{2-}$$
(in verflüssigtem Schwefeldioxyd)

$$(C_2H_5)_3N + HSH = [(C_2H_5)_3NH]SH = [(C_2H_5)_3NH]^+ + SH^-$$ (in verflüssigtem Schwefelwasserstoff).

Wie wir sehen, spielen bei all den unter 1 bis 8 aufgezeigten Reaktionstypen die Moleküle des Wassers oder wasserfreien aber wasserähnlichen Lösungsmittels eine entscheidende Rolle, und es wird dadurch von der chemischen Seite aus ein tiefer Einblick in die Beziehungen zwischen den Teilchen eines gelösten Stoffes und den Molekülen des Lösungsmittels und damit in das Wesen des gelösten Zustandes überhaupt gegeben.

Das Wasser und die wasserähnlichen anorganischen Lösungsmittel im engeren Sinne des Wortes sind Hydride von Elementen, die im periodischen System dem Sauerstoff benachbart sind, $H\underline{F}$, $H\underline{O}H$, $H\underline{N}H_2$, $H\underline{S}H$; dazu gesellt sich noch die Blausäure HCN. Sie bestehen alle aus Wasserstoff und einem mehr oder weniger hydroxylähnlichen Rest F, OH, NH_2, SH, CN. In bezug auf diese Lösungsmittelsysteme läßt sich ohne Schwierigkeiten die Brönsted-sche Säuren-Basen-Theorie[9]) anwenden, nach der ganz allgemein diejenigen Substanzen als „Säuren" definiert sind, welche Wasserstoffionen (Protonen) abspalten können, und diejenigen als „Basen", welche Protonen aufzunehmen in der Lage sind. Zu den nichtwässerigen, aber wasserähnlichen Lösungsmitteln im weiteren Sinne des Wortes ist jedoch auch, wie wir sahen, das verflüssigte Schwefeldioxyd

[9]) J. N. Brönsted, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2049. Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 52.

zu rechnen, welches überhaupt keinen Wasserstoff enthält und daher auch keine Protonen abspalten kann. Wollte man nun in bezug auf dieses Solvens ebenfalls bei den formalen Gedankengängen und Abstraktionen der BRÖNSTEDschen Säuren-Basen-Theorie verbleiben, dann müßte — was ja die BRÖNSTEDsche Theorie auch tut — von dem Lösungsmittel ganz abgesehen werden; dieses ist doch aber für alle neutralisationenanalogen Reaktionen, für die Solvolyse, für die Erscheinungen der Amphoterie usw. von ausschlaggebender Bedeutung!

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Chemie in nichtwässerigen oder wasserähnlichen Lösungsmitteln haben wir daher unsere Aufmerksamkeit dem flüssigen Jod zugewandt, welches nach allen bisher vorliegenden Literaturangaben anscheinend auch ein wasserähnliches Solvens im weiteren Sinne des Wortes sein könnte, aber wie das verflüssigte Schwefeldioxyd keinen Wasserstoff enthält, das also auch nicht Protonendonator sein kann. Die bemerkenswerten Ergebnisse unserer Arbeiten werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

2. Eigenschaften des flüssigen Jods, Löslichkeiten, Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Jod.

I. Zur Orientierung seien zunächst einige physikalische Konstanten besonders des flüssigen Jods mitgeteilt[1]), die für die nachfolgenden Betrachtungen von Interesse sind.

Art der Eigenschaft	Wert der physikalischen Konstanten
Atomgewicht	126·92
Spez. Gewicht[2])	3·918 (bei 133·5° C)
Molekularvolumen[3])	68·46 (beim Siedepunkt, bezogen auf J_2)
Schmelzpunkt	113—114° C
Siedepunkt	183—185° C
Elektr. Leitvermögen in rezipr. Ohm[4])	$K = 0{\cdot}9 \cdot 10^{-5} - 1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ (bei 140° C)
Dielektrizitätskonstante[5])	$e = 11{\cdot}08 - 12{\cdot}98$ (zwischen 118 u. 168° C)
Dipolmoment[6])	0
Viscosität[7])	$1{\cdot}414 \cdot 10^{-2}$ (beim Siedepunkt)
Kryoskopische Konstante	20·4—25·2
Ebullioskopische Konstante	10·5

[1]) Die Werte sind, soweit keine andere Literaturstelle angegeben ist, dem Abschnitt „Jod" in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., 1933, entnommen. [2]) T. NAYDER, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A, **1934**, 231. [3]) J. DRUGMAN und W. RAMSAY, J. chem. Soc. London **77** (1900) 1228. [4]) W. A. PLOTNIKOW, J. A. FIALKOW und W. P. TSCHALIJ, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 307. [5]) A. JAGIELSKI, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A, **1932**, 327. [6]) H. MÜLLER und H. SACK, Physik. Z. **31** (1930) 815. [7]) E. W. R. STEACIE und F. N. G. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 754.

II. Von großem Interesse ist weiterhin die Frage, welche Stoffe bzw. Stoffklassen in flüssigem Jod löslich sind. Darüber gibt die kurze Zusammenstellung einen Überblick.

1. Ohne chemische Veränderung lösen sich: Schwefel, Selen, Tellur, die Jodide des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums, Caesiums und Ammoniums, ferner Thallium(1)jodid, Quecksilber(2)jodid, Aluminiumjodid, Zinn(4)jodid, Phosphor(3)-jodid, Arsen(3)jodid, Antimon(3)jodid, Wismut(3)jodid und Eisenjodid.

2. Unter Bildung von Jodiden lösen sich die Metalle: Aluminium, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut und Eisen.

3. Von organischen Substanzen sollen in flüssigem Jod löslich sein: Jodoform, Phenylammoniumjodid, Tetramethylammoniumjodid und andere Salze des substituierten Ammoniums, β-Jodpropionsäure, *p*-Dibrombenzol, *p*-Dinitrobenzol, Naphthalin, Diphenyl, Phenanthrenchinon, Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid und Azobenzol. Es fehlen jedoch im einzelnen darüber bestimmtere Angaben, ob die angegebenen organischen Verbindungen sich ausnahmslos ohne jede Veränderung in flüssigem Jod lösen.

4. Nicht gelöst werden: die Metalle Kupfer, Silber, Magnesium, Zink, Cadmium, Blei, Chrom, Nickel, Platin sowie die Jodide der Erdalkalien. Die als schwer löslich angeführten Metalle überziehen sich mit einer zusammenhängenden, in Jod schwerlöslichen Schicht von Jodid, welche pas Metall vor weiterem Angriff schützt. Am widerstandsfähigsten ist offenbar eine Platin-Iridium-Legierung mit 15% Iridium, sie findet daher als Elektrodenmaterial in flüssigem Jod bevorzugt Verwendung [1]).

5. Quantitative Löslichkeitsangaben scheinen nur für die Löslichkeit von Kaliumjodid in flüssigem Jod vorzuliegen [2]). Danach ist die Löslichkeit von Kaliumjodid erheblich, nimmt aber nur relativ wenig mit steigender Temperatur zu. In der gesättigten Lösung steigt im Bereich von 113° bis 184° der Kaliumjodidgehalt von etwa 22 auf 24 Mol-% an.

III. Anhaltspunkte für den Zustand der in flüssigem Jod gelösten Substanzen ergeben sich aus Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen. Es ist bisher festgestellt worden, daß das flüssige Jod assoziierend und in vielen Fällen gleichzeitig dissoziierend wirkt. Assoziation und Dissoziation überlagern sich also gegebenenfalls und erschweren klarere Einblicke in die Verhältnisse. Kryoskopische und ebullioskopische Messungen haben für die Alkalijodide ohne Berücksichtigung ihrer Dissoziation folgende Polymerisationskoeffizienten ergeben [3]) (siehe S. 327).

Man sieht, daß die Polymerisation in der Reihe der Alkalijodide vom Lithiumjodid zum Caesiumjodid hin abnimmt und generell in siedendem Jod etwas geringer ist als in der Nähe des Gefrierpunktes.

---

[1]) G. N. Lewis und P. Wheeler, Z. physik. Chem. **56** (1906) 179. [2]) T. R. Briggs und W. F. Geigle, J. physic. Chem. **34** (1930) 2250. [3]) E. Beckmann, Z. anorg. allg. Chem. **77** (1912) 200 und 275.

Art des Alkalijodids	Polymerisationsgrad kryoskopisch	ebullioskopisch
LiJ	3'10—5'07	—
NaJ	2'97—5'85	—
KJ	1'60—1'80	1'24—1'34
RbJ	1'43—1'48	1'15—1'44
CsJ	1'44—1'46	0'97—1'29

Neben der Assoziation ist aber, wie Leitfähigkeitsmessungen gezeigt haben[1]), Dissoziation vorhanden, und zwar in recht beträchtlichem Maße. In Abb. 1 ist das spezifische Leitvermögen von Alkalijodidlösungen in Jod bei 140° C in Abhängigkeit von der Konzentration (in Molprozenten) dargestellt.

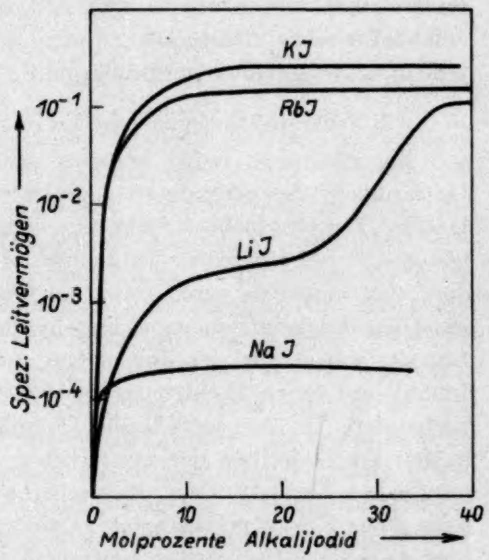


Abb. 1. Spezifisches Leitvermögen von Alkalijodiden in flüssigem Jod bei 140° C.

Man sieht, daß namentlich bei Rubidiumjodid- und Kaliumjodidlösungen in flüssigem Jod die Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration anfänglich außerordentlich stark ansteigt, später dann allerdings in viel geringerem Maße. Es werden relativ hohe Werte der spezifischen Leitfähigkeit erreicht. Zum Vergleich sei erwähnt, daß eine 1 norm. *KCl*-Lösung in Wasser bei 25° C auch nur eine spezifische Leitfähigkeit von $1{,}1 \cdot 10^{-1}$ cm^{-1} Ohm^{-1} hat. Die Dissoziation vor allem von Kaliumjodid und Rubidiumjodid in Jod kann also nicht geringfügig sein! Man hat aber nicht genügend Anhaltspunkte für nähere Vorstellungen über die Art der Assoziation und Dissoziation bei den Alkalijodiden und kann nicht sagen, ob das einfache Schema

$$(KJ)_n = n\,KJ = n\,K^+ + n\,J^-$$

die Verhältnisse wiederspiegelt oder ob kompliziertere Vorgänge statt-

[1]) W. A. Plotnikow, J. A. Fialkow und W. P. Tschalij, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 307.

finden. Man weiß auch nicht, ob und in welchem Umfang bei der hohen Temperatur des flüssigen Jods die Existenz von Polyjodiden und Polyjodidionen als berechtigt angenommen werden kann.

Beckmann[1]) wies ferner durch kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen nach, daß Quecksilber(2)-jodid, Zinn(4)jodid, Arsenjodid und Antimonjodid in flüssigem Jod nicht assoziiert vorliegen, Aluminium- und Eisenjodid jedoch sind bimolekular. Die Lösungen der erstgenannten Verbindungen leiten den elektrischen Strom sehr wenig, Aluminium- und Eisen(3)jodid jedoch schwach, größenordnungsmäßig so wie Natriumjodid.

3. Neutralisationenanaloge Umsetzungen in flüssigem Jod.

Der niedrigste bisher bekannt gewordene Wert der spezifischen Leitfähigkeit des gereinigten Jods liegt bei $0.9 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1} Ohm^{-1}. Da der Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens vom festen Jod bei steigender Temperatur positiv ist, der vom flüssigen Jod aber negativ, wird[2]) ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen elektrolytischer und metallischer Leitfähigkeit angenommen. Danach wären also im Jod neben ionisierten Molekeln (positiven Ionen) und freien Elektronen auch positive und negative Jodionen vorhanden. Da der metallische Charakter der Elemente allgemein in den Vertikalreihen des periodischen Systems vom leichteren zum schwereren Element zunimmt, erscheint die Annahme des Vorhandenseins eines Restes metallischer Leitfähigkeit beim Jod einleuchtend. Den Anteil elektrolytischer Leitfähigkeit wird man wohl analog wie beim Wasser, Ammoniak und Schwefeldioxyd auf eine Dissoziation der Jodmoleküle zurückzuführen haben:

$$2\,J_2 = J^+ + (J \cdot J_2)^- = J^+ + J_3^-.$$

Danach müßten also alle Jodide in flüssigem Jod „Basenanaloga“ sein und alle Verbindungen, die gegebenenfalls einwertig positives Jod abspalten können, wie Jodchlorid und Jodbromid, „Säurenanaloga“. Zwischen Jodiden und Jodhalogeniden sollten in flüssigem Jod neutralisationenanaloge Umsetzungen stattfinden:

$$PbJ_2 + 2\,JCl = PbCl_2 + 2\,J_2$$
$$KJ + JBr = KBr + J_2 \text{ usw.}$$

Ferner müßten in flüssigem Jod die Erscheinungen der Solvolyse und der Amphoterie beobachtet werden können.

---

[1]) E. Beckmann, Z. anorg. allg. Chem. **63** (1909) 63; **77** (1912) 200.

[2]) M. Rabinowitsch, Z. physik. Chem. **119** (1920) 82.

Die Zahl der basenanalogen Jodide, die sich in flüssigem Jod mehr oder weniger reichlich lösen, ist, wie wir sahen, nicht gering; aber die Anzahl der säureanalogen Verbindungen mit einwertig positivem Jod ist überhaupt relativ klein, für ihr Verhalten flüssigem Jod gegenüber hat man sich bis jetzt noch nicht besonders interessiert. Einigermaßen beständig sind eigentlich nur Jodchlorid (*JCl*), Jodbromid (*JBr*) und Jodcyanid (*JCN*). Man darf von vornherein annehmen, daß Jodbromid und vor allen Dingen Jodchlorid stärkere Säureanaloga sein werden als Jodcyan, denn die Cyanide stehen in ihrem allgemeinen Verhalten im großen ganzen zwischen den Bromiden und Jodiden.

Die Prüfung der Frage, ob in flüssigem Jod neutralisationenanaloge Umsetzungen zwischen Jodiden und Jodchlorid bzw. Jodbromid stattfinden, geschah zunächst auf präparativem Wege. Ein ungefähr 20 cm langes, einseitig geschlossenes Rohr aus Jenaer Glas wurde mit 5 bis 6 g Jod und 0·5 bis 0·8 g des betreffenden Jodids beschickt. Das Jod wurde geschmolzen und das Jodid in ihm gelöst bzw. suspendiert. Nach dem Erkalten wurde auf die Masse das Jodchlorid[1]) oder Jodbromid[1]) gegeben, und zwar in einem geringen Überschuß. Das Rohr wurde nunmehr zugeschmolzen und dann in einem Trockenschrank einige Zeit auf 130° bis 140° C erwärmt, wobei das Röhrchen mit dem flüssigen Inhalt des öfteren kräftig umgeschüttelt wurde. Nach dem Abkühlen wurde das an einem Ende wieder geöffnete Rohr mit der Öffnung nach unten in ein Stativ eingespannt und das meiste an den Röhrchenwandungen anhaftende Jod in einen daruntergestellten Erlenmeyerkolben (250 cm³ Inhalt) vorsichtig sublimiert, wenn die erwarteten Reaktionsprodukte nicht wie z. B. Quecksilber(2)chlorid zu wärmeempfindlich waren. Das in dem Erlenmeyerkolben befindliche Jod wurde darauf zusammen mit dem etwa im Überschuß vorhandenen Jodchlorid oder Jodbromid an einen von einem Korken gehaltenen und in den Erlenmeyerkolben hineinragenden „kalten Finger" sublimiert und so von den Reaktionsprodukten entfernt. Von den Rückständen im Kolben und Reaktionsrohr wurden die Reste anhaftenden Jods oder Jodhalogenids mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie Schwefelkohlenstoff, Tetra-

[1]) Das für unsere Versuche notwendige Jodchlorid bereiteten wir uns in enger Anlehnung an das Verfahren von J. Cornog und R. A. Karges (J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1882) und das Jodbromid nach den Angaben von W. Bornemann (Liebigs Ann. Chem. **189** (1877) 202).

chlorkohlenstoff, Aceton, Alkohol usw. abgelöst. Die Wahl des organischen Lösungsmittels für Jod hing hierbei natürlich von der möglichst weitgehenden Unlöslichkeit der resultierenden Salze in ihm ab. Anschließend wurde der Rückstand sorgfältig daraufhin geprüft und analysiert, wieviel Chlorid bzw. Bromid neben unverändertem Jodid vorhanden war. Waren die Reaktionsprodukte wärmeempfindlich und leicht flüchtig, dann wurde der Röhrchenrückstand ohne vorhergehendes Absublimieren der Hauptmenge des Jods sofort mit dem passend gewählten organischen Lösungsmittel behandelt, aus ihm das Jod herausgelöst und darauf der Salzrückstand analysiert. Die folgende tabellarische Übersicht enthält die Resultate der Untersuchungen.

Nummer des Versuchs	Reaktionspartner im flüssigen Jod	Reaktionsprodukte	Bemerkungen
1	$KJ + JCl$	$KCl + J_2$	Rückstand enthält 99·1% KCl
2	$AgJ + JCl$	$AgCl + J_2$	„ „ 97·0% $AgCl$
3	$PbJ_2 + 2\,JCl$	$PbCl_2 + 2\,J_2$	„ „ 100% $PbCl_2$
4	$BiJ_3 + 3\,JCl$	$BiCl_3 + 3\,J_2$	„ „ 100% $BiCl_3$
5	$HgJ_2 + 2\,JCl$	$HgCl_2 + 2\,J_2$	„ „ 90% $HgCl_2$
6	$KJ + JBr$	$KBr + J_2$	„ „ 99·4% KBr
7	$HgJ_2 + 2\,JBr$	$HgBr_2 + 2\,J_2$	„ „ kein HgJ_2 mehr
8	$AgJ + JBr$	$AgBr + J_2$	Rückstand nicht quantitativ sondern nur qualitativ auf reichliches Vorhandensein von $AgBr$ geprüft

Aus allen Versuchen ergibt sich eindeutig die Tatsache, daß alle in flüssigem Jod gelösten oder suspendierten Jodide sich mit Jodchlorid und Jodbromid gemäß einer neutralisationenanalogen Reaktion umsetzen und dabei die wenig dissoziierten Moleküle des Lösungsmittels Jod sowie ein Salz bilden:

$$J^+ + Cl^- + Me^{I+} + J^- = Me^{I+} + Cl^- + J_2$$
$$J^+ + Br^- + Me^{I+} + J^- = Me^{I+} + Br^- + J_2.$$

4. Konduktometrische Verfolgung der neutralisationenanalogen Reaktionen.

Daß es sich bei den eben besprochenen neutralisationenanalogen Umsetzungen um Ionenreaktionen handelt, geht aus konduktometrischen Titrationen hervor. Für diese wurde ein kleines Leit-

fähigkeitsgefäß gewählt, das aus einem 7·5 cm langen, unten rund geschmolzenen und 2 bis 2·5 cm weitem Rohr aus Jenaer Glas bestand. Den oberen Abschluß bildete ein 3·5 cm langer, passend gewählter Schliff, dessen Verschlußstück gleichzeitig die Zuführungen zu den Elektroden hielt, so daß diese stabil waren und stets den gleichen Abstand voneinander hatten. Die Stromzuführungen zu den aus starkem Silberblech bestehenden Elektroden (Oberfläche je 1 cm^2, Abstand 1·6 cm) waren überall durch Glas vor dem Angriff des flüssigen und dampfförmigen Jods geschützt. Die Silberelektroden überzogen sich beim Gebrauch mit einer zusammenhängenden Schicht von unlöslichem Silberjodid, die von Zeit zu Zeit entfernt wurde, sie hielten im allgemeinen zehn Titrationen aus und wurden dann erneuert. Ein gasgeheiztes Paraffinbad diente als Thermostat, der meistens auf 130° C gehalten wurde. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der visuell beobachtenden Methode mittels Wechselstromgalvanometer durchgeführt [1]). Bei den konduktometrischen Titrationen selbst wurde nun das reine Jod (16 g = 4 cm^3) in dem Leitfähigkeitsgefäß geschmolzen und nach Temperaturausgleich zunächst seine Leitfähigkeit bestimmt. Erst danach wurde eine abgewogene Alkalijodidmenge (500 bis 700 mg) in dem flüssigen Jod gelöst und die Leitfähigkeit der Lösung festgestellt. Das Jodhalogenid wurde in gewogenen Anteilen hinzugegeben. Das Durchmischen der Lösung konnte wegen des kleinen Flüssigkeitsvolumens bequem durch häufigeres Umschwenken des ganzen Leitfähigkeitsgefäßes erfolgen. Die Leitfähigkeitswerte stellten sich schnell und gut reproduzierbar ein. Da Jodchlorid und Jodbromid bei Zimmertemperatur bereits ziemlich flüchtig sind, wurden sie der besseren Handhabung wegen vor der Abwaage einige Zeit in einem verschlossenen Gläschen im Dewargefäß über Trockeneis aufbewahrt.

Es wurden nun in der geschilderten Art und Weise Kaliumjodid, Ammoniumjodid und Rubidiumjodid je mit Jodchlorid sowie Kaliumjodid mit Jodbromid titriert. Die Diagramme der Leitfähigkeitstitrationen haben alle den gleichen Typus, weswegen hier nur ein einziges wiedergegeben sei, nämlich die graphische Darstellung der konduktometrischen Titration von Kaliumjodid mit Jodbromid (Abb. 2, S. 332).

[1]) G. Jander und O. Pfundt, Die Leitfähigkeitstitration in „Physikalische Methoden der analytischen Chemie. II". Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig.

Im Anfang haben die Alkalijodidlösungen in flüssigem Jod ein relativ sehr gutes Leitvermögen. Mit wachsendem Jodhalogenidzusatz nimmt jedoch die Alkalijodidkonzentration und damit das Leitvermögen erst langsam, dann aber immer stärker und stärker ab. — Dieser Ast des Kurvenzuges ist gleichsam das Spiegelbild der Kurve von Abb. 1 (S. 327), welche das Anwachsen der Leitfähigkeit von Kaliumjodidlösungen in flüssigem Jod mit der Konzentration wiedergibt. — Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes ändert sich die Leitfähigkeit der Flüssigkeit wegen der geringen Dissoziation und Beständigkeit des überschüssig hinzugesetzten Jodhalogenids bei den Versuchsbedingungen nicht mehr wesentlich. Die Endleitfähigkeit hängt hauptsächlich ab von der Löslichkeit und Dissoziation des gebildeten Alkalichlorids oder Alkalibromids. Bei allen Titrationen ist in der gleichen Weise der Äquivalenzpunkt nach Verbrauch von 1 Mol Jodhalogenid für 1 Mol Alkalijodid als Schnittpunkt zweier Kurvenäste scharf zu erkennen.

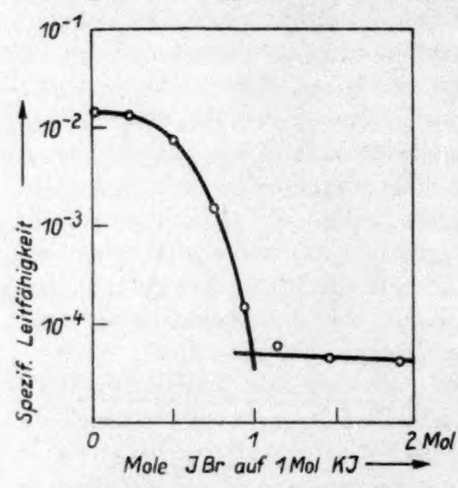


Abb. 2. Konduktometrische Titration von KJ mit JBr in flüssigem Jod.

$$Me^{I}J + J\,\text{Halog.} = Me^{I}\,\text{Halog.} + J_2.$$

$$Me^{I} = K,\ NH_4 \text{ und } Rb;\ \text{Halog.} = Cl \text{ oder } Br.$$

Versuche, die neutralisationenanalogen Umsetzungen der weniger gut leitenden Basenanaloga wie z. B. Quecksilber(2)jodid, Antimon(3)-jodid oder Zinn(4)jodid mit Jodhalogeniden konduktometrisch zu verfolgen, hatten keinen rechten Erfolg, da die auftretenden Leitfähigkeitsänderungen zu gering waren, so daß im Diagramm ein überzeugender Schnittpunkt zweier Kurvenäste beim Äquivalenzpunkt nicht in Erscheinung trat. Günstiger liegen die Verhältnisse bei den besser leitenden Lösungen von Aluminiumjodid in flüssigem Jod, aber von ihnen wurden die Silberelektroden ganz besonders stark angegriffen, so daß derartige Versuche nur mit Platin-Iridium-Elektroden wiederholt werden könnten.

5. Potentiometrische Titrationen.

Die neutralisationenanalogen Umsetzungen zwischen Jodiden und Jodhalogeniden in flüssigem Jod lassen sich auch potentiometrisch verfolgen. Hierbei bedienten wir uns der Versuchanordnung unter Verwendung einer gebremsten Hilfselektrode [1]). Als Elektrodenmaterial bewährte sich Silber, mit dem sich gut reproduzierbare Potentialeinstellungen erzielen ließen. Versuche mit Kupfer als Elektrodenmaterial verliefen dagegen unbefriedigend. Das früher beschriebene Leitfähigkeitsgefäß diente auch als Gefäß für die potentiometrischen Titrationen. Die Bezugselektrode in einer Glaskapillare bestand aus einem Silberdraht; die Indikatorelektrode war ein an ein Glasrohr angeschmolzenes Silberblech, dessen Drahtzuführung im Innern des Glasrohres verlief und vor dem Angriff des flüssigen und dampfförmigen Jods geschützt blieb. Die beiden Elektrodenhalter waren oben an Korken befestigt. Es wurden jedesmal etwa 20 g Jod ($= \sim 5$ cm^3) verwendet und in ihnen 0·5 bis 0·6 g *KJ* aufgelöst, welche mit Jodchlorid, in kleinen abgewogenen Anteilen zugesetzt, titriert wurden. Ein Paraffinbad von 135° hielt alles flüssig.

Vor der Durchführung der eigentlichen potentiometrischen Titrationen überzeugten wir uns durch mehrere Versuche, ob die Kombination „gebremste" Hilfselektrode (Silberdraht)—Silberblechelektrode in geschmolzenem Jod, dem wachsende Mengen Kaliumjodid hinzugegeben wurden, auch reproduzierbare Potentiale ergab. Das ist tatsächlich der Fall. Nach Zugabe einer neuen Portion von Kaliumjodid muß man jedesmal etwa 10 Minuten warten, bis sich ein konstantes Potential eingestellt hat. Umschütteln beschleunigt die Endeinstellung. Die Silberelektrode spricht unter diesen Versuchsbedingungen offenbar auf Jodionen (J^-) an.

Merkwürdigerweise aber war schon beim Eintauchen der Elektrodenkombination in flüssiges Jod, welches noch keinen Elektrolyten enthielt, stets ein gewisses Potential ($>$100 mV) festzustellen, unter Versuchsbedingungen also, bei denen keine Spannung erwartet werden konnte. Hierfür mußte eine andere Ursache als das Vorliegen einer Konzentrationskette oder eines elektrochemischen Effektes verantwortlich gemacht werden, und zwar ein Thermoeffekt. Offenbar besitzt die durch das Kapillarrohr am schnellen Wärmeausgleich gehinderte Bezugselektrode (Bremselektrode) infolge des vorzüglichen

---

[1]) E. MÜLLER, Die elektrometrische Maßanalyse. 6. Aufl., S. 103. Dresden 1942.

Wärmeleitvermögens vom Silberdraht eine tiefere Temperatur als die von allen Seiten von reichlichen Mengen flüssigen Jods umgebene Indikatorelektrode. Es ist bekannt, daß gewisse Kombinationen von Metallen mit Halbmetallen wie Selen oder Tellur besonders starke thermoelektrische Effekte zeigen. Das eben geschilderte Potential verschwindet auch in der Tat, wenn man zwei Silberlektroden unter denselben thermischen Bedingungen in flüssiges Jod eintauchen läßt. Bringt man aber in dem einen Schenkel eines U-Rohres flüssiges Jod auf eine um etwa 15° höhere Temperatur als in dem anderen Schenkel, so zeigen zwei in die beiden Schenkel eintauchende Silberelektroden einen thermoelektrischen Effekt von etwas mehr als 100 mV.

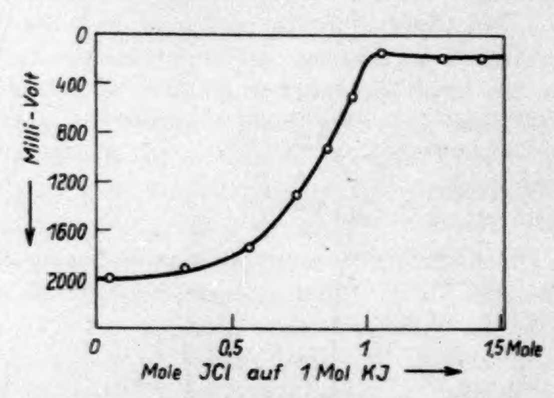


Abb. 3. Potentiometrische Titration von *KJ* mit *JCl* in flüssigem Jod.

Bei den potentiometrischen Titrationen gingen wir nun so vor, daß wir zu dem flüssigen Jod, in welches die Bremselektrode bereits hineingestellt war, so daß diese also von reinem, geschmolzenem Jod umgeben war, etwa 0·6 g Kaliumjodid hinzugaben und durch Umschwenken lösten. Waren die Elektroden noch nicht — durch zu langen Gebrauch — mit einer zu dicken Silberjodidschicht bedeckt, dann erfolgte diese erste Potentialeinstellung bis zur Konstanz in etwa 20 Minuten. Nach jedem Zusatz von Jodchlorid wurde umgeschüttelt, die neue konstante Potentialeinstellung war nunmehr nach etwa 10 Minuten erreicht. Die Abb. 3 gibt die Resultate mehrerer potentiometrischer Titrationen wieder.

Auffällig ist der große Potentialunterschied zwischen der Hilfselektrode, die in reines flüssiges Jod eintaucht, und der Silberelektrode, die in eine Auflösung von Kaliumjodid in flüssigem Jod hineinragt.

$\sim$ 1600 mV! Der Wendepunkt der Kurve liegt an der Stelle, die einen Verbrauch von 1 Mol Jodchlorid auf 1 Mol Kaliumjodid anzeigt. Die Gestalt der Kurve ist nicht symmetrisch, das dürfte wohl einerseits mit den verwickelten Assoziations- und Dissoziationsverhältnissen zusammenhängen, die in verschiedenen konzentrierten Auflösungen von Kaliumjodid in flüssigem Jod vorliegen (vgl. S. 327), und ferner damit, daß Jodchlorid in flüssigem Jod ein außerordentlich schwacher Elektrolyt, ein sehr wenig dissoziierendes „Säureanalogon" ist.

Mit allem Vorbehalt kann man nunmehr den Versuch machen, aus den Ergebnissen der potentiometrischen Titrationen das Ionenprodukt des reinen Jods zu berechnen. Hierbei muß man die Gültigkeit der Nernstschen Formel für die Lösungssysteme mit flüssigem Jod und das einwandfreie Ansprechen der Silberelektrode auf die negativen Jodionen voraussetzen. Unsere Auflösung von Kaliumjodid in flüssigem Jod war zu Beginn der potentiometrischen Titration $\sim$ 0·8 molar; wir wollen, um überhaupt rechnen zu können, willkürlich annehmen, daß ihre Jodionenkonzentration nur 0·1 ist. Die Spannung zwischen der in reines Jod eintauchenden Silberdraht-Hilfselektrode und der Silberblechelektrode in der Kaliumjodidlösung beträgt $\sim$ 1600 mV. Nach der Nernstschen Gleichung entsprechen bei 135° C 81 mV einem Konzentrationsunterschied von einer Zehnerpotenz. Die Jodionenkonzentration in reinem, flüssigem Jod ist also um 1600 : 81 = $\sim$ 20 Zehnerpotenzen unterschiedlich von der zu 10^{-1} angenommenen Jodionenkonzentration der Kaliumjodidlösung, sie müßte demnach 10^{-21} betragen. Für flüssiges reines Jod könnte somit gelten:

$$[J^+]\cdot[J^-] = (10^{-21})^2 = 10^{-42}.$$

Das würde bedeuten, daß geschmolzenes Jod nur in sehr geringem Maße in positive und negative Jodionen dissoziiert ist und in Übereinstimmung stehen mit der Anschauung, daß in flüssigem Jod neben der elektrolytischen auch eine metallische Leitfähigkeit vorhanden ist. Der außerordentlich kleine Wert des Ionenproduktes vom reinen Jod würde auch verständlich machen, daß die sehr schwachen Säurenanaloga Jodchlorid und Jodbromid, die obendrein noch nicht einmal reichlich in flüssigem Jod löslich sind, so glatt und schnell mit den basenanalogen Jodiden reagieren.

Es sei noch einmal betont, daß diese Betrachtungen nicht mehr als erste grobe Überschlagsrechnungen sein können, deren Ergebnis sich noch erheblich ändern kann, wenn alle Verhältnisse in flüssigem Jod noch besser bekannt geworden sind.

6. Solvolyseerscheinungen in flüssigem Jod.

Wir haben gesehen, daß die in flüssigem Jod gelösten oder suspendierten Jodide mit Jodchlorid bzw. Jodbromid in neutralisationenanalogen Umsetzungen reagieren und Jod sowie Metallchlorid bzw. Metallbromid ergeben. Selbstverständlich haben wir auch sofort versucht, die Alkali- und anderen Metalljodide mit Jodcyan $J(CN)$ umzusetzen. Dabei stellten wir jedoch fest, daß auch nicht im geringsten

Metallcyanid und Jod gebildet wird, die Alkalijodide blieben gänzlich unangegriffen, und Jodcyan sublimierte beim Aufarbeiten der Röhrchen mit dem Jod zusammen unverändert hinweg.

Hingegen erleiden die Cyanide des Natriums, Kaliums, Silbers und Quecksilbers in flüssigem Jod sofort Solvolyse und bilden Metalljodid und Jodcyan:

$$Me^{I}(CN) + J_2 = Me^{I}J + J(CN).$$

Der Cyanidrest des Metallcyanids reagiert also mit den positiven Jodionen des Lösungsmittels, und beide treten zu dem offenbar außerordentlich wenig dissoziierenden Jodcyan zusammen. Das Jodcyan, welches in flüssigem Jod anscheinend recht unlöslich ist, sublimiert aus der Lösung heraus und setzt sich an den kälteren Teilen des Reagensglases in weißen Flocken ab. Infolgedessen verläuft die Solvolysereaktion praktisch vollständig von links nach rechts, so daß quantitativ eine Lösung oder Suspension von Metalljodid in flüssigem Jod übrigbleibt.

7. Die Erscheinungen der Amphoterie in flüssigem Jod.

Ein Charakteristikum „wasserähnlicher" Lösungsmittel — auch im weiteren Sinne des Wortes — ist, wie eingangs dargelegt wurde, das amphotere Verhalten einer Reihe von Elementen bzw. von ihren, dem jeweils vorliegenden Lösungsmittelsystem angepaßten Verbindungen in ihnen. Die gleiche Erscheinung treffen wir auch für Verbindungen des Quecksilbers, Bleies und Wismuts in flüssigem Jod an. Wir sahen, daß Quecksilberjodid (HgJ_2), Bleijodid (PbJ_2) und Wismutjodid (BiJ_3) sich mit Jodchlorid bzw. Jodbromid in einer neutralisationenanalogen Reaktion zu Jod (J_2) und Metallchlorid bzw. Metallbromid umsetzen. Umgekehrt wird aus den Lösungen bzw. Suspensionen dieser Metallchloride in flüssigem Jod durch das stark dissoziierte Kaliumjodid das schwächere bzw. weniger lösliche „Basenanalogon" Metalljodid in Freiheit gesetzt.

$$HgCl_2 + 2\,KJ = HgJ_2 + 2\,KCl$$
$$PbCl_2 + 2\,KJ = PbJ_2 + 2\,KCl$$
$$BiCl_3 + 3\,KJ = BiJ_3 + 3\,KCl.$$

Die Reaktionen sind verhältnismäßig einfach nachzuprüfen. Behandelt man die Lösungen bzw. Suspensionen der genannten wasserfreien Metallchloride in flüssigem Jod mit der jeweils äquivalenten Menge Kaliumjodid, so lassen sich die eben formulierten Umsetzungen

ohne Schwierigkeiten an der reichlichen Bildung von rotem Quecksilberjodid oder von hexagonalen Blättchen des gelben Bleijodids oder von Kriställchen des schwarzen Wismutjodids erkennen.

Auf der anderen Seite werden die Jodide der genannten Metalle in flüssigem Jod durch einen mehr oder weniger großen Überschuß an dem starken „Basenanalogon" Kaliumjodid in Komplexverbindungen vom Typus $K_2[HgJ_4]$, $K[PbJ_3]$, $K_3[BiJ_6]$ oder ähnliche übergeführt, so, wie aus Aluminiumhydroxyd in Wasser durch starke Kalilauge Kaliumaluminat und aus Zinkamid, $Zn(NH_2)_2$, in wasserfreiem, verflüssigtem Ammoniak durch Kaliumamid Kaliumammonozinkat $K_2[Zn(NH)_2] \cdot 2\,NH_3$ gebildet wird. Qualitativ lassen sich die erwähnten Reaktionen der Bildung komplexer Metalljodide durch Anwendung geeignet ausgewählter Untersuchungsmethoden auf das Reaktionsprodukt gut bestätigen. Es ist aber schwieriger, nach der quantitativen Seite hin Aussagen über Vollständigkeit und Verbindungstyp zu machen. Es leiten sich nämlich von den Metallen jeweils eine größere Anzahl Typen von komplexen Jodiden ab, vom Blei z. B. $KPbJ_3$, K_4PbJ_{10}, $K_3Pb_2J_7$, K_2PbJ_4 und K_5PbJ_7, über deren Existenzbedingungen bei höheren Temperaturen und in flüssigem Jod einstweilen noch nicht genügend bekannt ist. Ferner bereitet die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch Absublimieren des Jods in manchen Fällen Schwierigkeiten, weil einige komplexe Metalljodide nicht wärmebeständig sind und, wie z. B. $K_2[HgJ_4]$, sich unter Wegsublimieren des Quecksilberjodids zersetzen. Wegen zu geringer Unterschiede in den Leitfähigkeiten lassen sich auch aus den graphischen Darstellungen konduktometrischer Titrationen keine näheren Schlüsse über den Typus der entstandenen Komplexverbindung ziehen. Es ist aber an der Tatsache der Bildung solcher komplexer Metalljodide des Quecksilbers, Bleies und Wismuts in flüssigem Jod aus Kaliumjodid und Metalljodid nicht zu zweifeln. Damit ist das amphotere Verhalten der Elemente Quecksilber, Blei und Wismut in flüssigem Jod sichergestellt.

8. Solvate.

Den Aquaten im Aquosystem und den Ammoniakaten im Ammonosystem der Verbindungen entsprechen als Solvate im Jodosystem der Verbindungen die Polyjodide.

Allgemein ist zu sagen, daß viele Polyjodide bekannt sind und daß die Tendenz zur Polyjodidbildung mit steigendem Kationenradius zunimmt. Deshalb stellen auch die schwereren Alkalimetalle

und die verschiedenen Substitutionsprodukte des Ammoniums die meisten Vertreter. Im vorliegenden Zusammenhang jedoch muß hervorgehoben werden, daß es — wie erwähnt — zwar eine ganze Reihe von Jodiden gibt, die bei Zimmertemperatur freies Jod aus einem Lösungsmittel heraus unter Polyjodidbildung aufnehmen, daß man aber viele von ihnen im festen Zustande nur zusammen mit einem Rest des betreffenden Lösungsmittels, der möglicherweise zur Stabilisierung des Polyjodids notwendig ist, erhalten kann. Ferner muß berücksichtigt werden, daß man die bei Zimmertemperatur obwaltenden Verhältnisse nicht ohne weiteres auf die bei der Temperatur des flüssigen Jods (also oberhalb +114° C) herrschenden übertragen kann.

Im speziellen sei hier erwähnt, daß es nach Untersuchungen von T. R. Briggs und seinen Mitarbeitern[1]) sowie von Norman Rae[2]) auch bei höheren Temperaturen sicher die Verbindungen RbJ_3, CsJ_3 und CsJ_4, dagegen keine Polyjodide des Lithiums und Natriums gibt; Kaliumtrijodid existiert möglicherweise[3]). Die thermische Analyse des Systems flüssiges Jod und Calciumjodid[4]) sowie Kupfer(1)jodid[5]) ergab die Nichtexistenz von Polyjodiden dieser Metalle bei höheren Temperaturen. Merkwürdig thermisch widerstandsfähig scheint ein Polyjodid des Zirkons $ZrJ_4 \cdot J_2$[6]) zu sein.

Wenn man alles über die Polyjodide zusammengenommen überblickt, so sieht es so aus, als ob oberhalb des Schmelzpunktes des Jods nur einige wenige beständig sind, unterhalb desselben dagegen zahlreiche. Das ist vergleichsweise dasselbe, als wären oberhalb des Schmelzpunktes des Eises und des Schmelzpunktes des Ammoniaks (—77·7° C) nur wenige Hydrate bzw. Ammoniakate beständig, weit unterhalb dieser Fixpunkte dagegen zahlreiche. Diese interessanten Verhältnisse müssen später noch näher geklärt werden.

---

[1]) T. R. Briggs und Mitarbeiter, J. physic. Chem. **34** (1930) 2250 und 2260; **36** (1932) 2621. [2]) Norman Rae, J. physic. Chem. **35** (1931) 1800. [3]) F. Ephraim, Ber. dtsch. chem. Ges. **50** (1917) 1069. [4]) T. R. Briggs und E. S. Patterson, J. physic. Chem. **36** (1932) 2621. [5]) R. Kremann und V. Borjanovics, Mh. Chem. **36** (1915) 923. [6]) A. Stähler und B. Denk, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 2614.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität. 26. Oktober 1942.

Die Dampfdruckerniedrigung in konzentrierten Lösungen zweier flüchtiger Komponenten.

II. Mitteilung.

Von

Ernst Kordes.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 42.)

Für im Jahre 1929 vom Verfasser gefundene einfache empirische Dampfdruckbeziehungen wird die thermodynamische Ableitung gegeben. Aus dieser folgt, daß die empirischen Beziehungen nur Näherungsgleichungen darstellen, die allerdings infolge ihrer günstigen mathematischen Gestalt einen sehr weiten Gültigkeitsbereich haben.

I.

In der I. Mitteilung[1]) hat Verfasser gezeigt, daß in zahlreichen Flüssigkeitsgemischen zweier flüchtiger Komponenten bei konstanten Temperaturen folgende einfache empirische Beziehung gilt:

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} = x_a : x_b . \tag{1}$$

Hier bedeuten P_b und P_a die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten, p_b und p_a die Partialdampfdrucke und x_a bzw. x_b die Molenbrüche beider Komponenten in der flüssigen Mischung.

Sofern der Gesamtdampfdruck P_x der Mischung der bekannten Daltonschen Beziehung:

$$P_x = p_a + p_b \tag{2}$$

folgt, ergab sich aus den Gleichungen (1) und (2) die Gleichung:

$$\frac{p_b}{p_a} = \frac{x_b + x_a \cdot \frac{P_x - P_a}{P_a}}{x_a + x_b \cdot \frac{P_x - P_b}{P_b}} . \tag{3}$$

Ebenso kann man aus Gleichung (1) und (2) durch geeignete Umformung noch folgende zwei Beziehungen erhalten:

$$x'_a = \frac{\frac{P_b}{P_x}\left(\frac{x_a}{x_b} - 1\right) + 1}{\frac{P_b}{P_a} \cdot \frac{x_a}{x_b} + 1} \tag{4}$$

und

$$P_x = \frac{x_a - x_b}{x_a \cdot \frac{x'_a}{P_a} - x_b \cdot \frac{x'_b}{P_b}} . \tag{5}$$

[1]) E. Kordes, Z. anorg. allg. Chem. 181 (1929) 203.

Hier bedeuten x'_a und x'_b die Molenbrüche der beiden Komponenten im Dampf.

Gleichung (3) und (4) gestatten, aus dem gemessenen Gesamtdampfdruck P_x einer gegebenen Flüssigkeitsmischung die Zusammensetzung des Dampfes zu berechnen, wenn die Dampfdrucke beider reiner Komponenten bei der betreffenden Temperatur bekannt sind. Man kann sich also bei Gültigkeit der Gleichungen (1) und (2) die oft umständliche Analyse des Dampfes ersparen.

Gleichung (5) liefert uns den Gesamtdampfdruck P_x der Flüssigkeitsmischung, wenn die Zusammensetzung von Flüssigkeit und zugehörigem Dampf gegeben ist.

An Hand einer Reihe der Literatur entnommener binärer Systeme wurde in der I. Mitteilung gezeigt, daß Gleichung (1) vielfach gut erfüllt ist. Selbst bei Systemen mit Komponenten, die im Dampfzustand nachweislich teilweise assoziierte Moleküle enthielten, wie z. B. bei den Systemen H_2O—CH_3COOH und H_2O—$HCOOH$, waren die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung noch nicht erheblich. Letzteres ist damit zu erklären, daß in diesen Systemen meist nicht nur im Dampf, sondern auch in der Flüssigkeit merkliche Assoziation vorliegt, wodurch der durch die Assoziation bedingte Fehler sich in obigen Gleichungen mehr oder weniger wieder aufhebt.

Die Beziehung (1) oder die nachfolgenden Gleichungen lassen sich, wie ebenfalls in der I. Mitteilung an Hand der Systeme N_2—O_2 (bei 760 mm Hg), N_2—Ar (bei 1000 mm Hg) und H_2O—CH_3OH (bei 760 mm Hg) gezeigt wurde, ebenso auch auf die Gleichgewichte von Siedediagrammen anwenden. In diesen Fällen muß man für jede in Frage kommende Temperatur die Dampfdrucke der reinen Komponenten kennen und in die Rechnung einsetzen.

Bei der späteren häufigen Anwendung der Gleichung (1) konnte Verfasser feststellen, daß bei gewissen Systemen diese Beziehung nur mangelhaft oder auch gar nicht erfüllt ist. Bereits 1932 hat Verfasser an anderer Stelle[1]) darauf hingewiesen, daß obige Gleichung (1) nur bei solchen Flüssigkeitsgemischen gilt, bei denen folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Flüssigkeitsmischung darf keine Neigung zur Entmischung besitzen[2]).

---

[1]) E. Kordes, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, Bd. II, S. 194. Akademischer Verlag, Leipzig. [2]) E. Kordes, Z. anorg. allg. Chem. 181 (1929) 212.

2. Die Kurven der reduzierten Partialdampfdrucke p_a/P_a und p_b/P_b beider Komponenten müssen zur Ordinate bei $x = 0{,}5$ einen symmetrischen Verlauf haben.

II.

Im folgenden soll für die seinerzeit empirisch gefundene Beziehung (1) die thermodynamische Ableitung gegeben werden. Hierdurch ist man dann zugleich in der Lage, ihren Gültigkeitsbereich zu erkennen.

Wie J. J. VAN LAAR bereits 1910 gezeigt hat[1]) gelten für die Partialdampfdrucke der Komponenten eines binären Flüssigkeitsgemisches folgende thermodynamisch begründete Gleichungen:

$$p_a = x_a P_a e^{w_a/RT} \quad \text{und} \quad p_b = x_b P_b e^{w_b/RT}. \tag{6}$$

w_a und w_b sind die differentiellen Mischungswärmen beider Komponenten in der flüssigen Mischung. Die Abhängigkeit dieser Mischungswärmen von der Zusammensetzung der Flüssigkeit läßt sich nach VAN LAAR durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$w_a = \frac{\alpha \cdot x_b^2}{(1 + r x_b)^2} \quad \text{und} \quad w_b = \frac{\alpha \cdot x_a^2}{(1+r)(1 + r x_a)^2}, \tag{7}$$

wobei $r = \frac{b_a - b_b}{b_a}$ ist, wenn b_a und b_b die VAN DER WAALSschen Volumenkonstanten der reinen Komponenten A und B sind und der Beeinflussungsfaktor α eine Konstante des Systems ist.

Sind beide Molvolumina b_a und b_b gleich, so wird $r = 0$, und es folgt dann für diesen Spezialfall:

$$w_a = \alpha \cdot x_b^2 \quad \text{und} \quad w_b = \alpha \cdot x_a^2. \tag{8}$$

Während sich durch Einsetzen von Gleichung (7) in (6) die allgemeingültigen Gleichungen

$$p_a = x_a \cdot P_a \cdot e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x_b^2}{(1 + r x_b)^2}} \quad \text{und} \quad p_b = x_b \cdot P_b \cdot e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x_a^2}{(1+r)(1 + r x_a)^2}} \tag{9}$$

ergeben, erhalten wir für den oben erwähnten Spezialfall, daß $r = 0$ ist, die Beziehungen

$$p_a = x_a \cdot P_a \cdot e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot x_b^2} \quad \text{und} \quad p_b = x_b \cdot P_b \cdot e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot x_a^2}. \tag{10}$$

Im folgenden wollen wir zur Vereinfachung $\alpha/RT = \beta$ setzen, so daß die Gleichungen (10) die Gestalt:

$$p_a = x_a \cdot P_a \cdot e^{\beta x_b^2} \quad \text{und} \quad p_b = x_b \cdot P_b \cdot e^{\beta x_a^2} \tag{11}$$

annehmen.

---

[1]) J. J. VAN LAAR, Z. physik. Chem. 72 (1910) 723.

Wenn $b_a = b_b$ bzw. $r = 0$ ist, sind die reduzierten Partialdampfdruckkurven zueinander symmetrisch. Sobald r nicht gleich Null ist, hört diese Symmetrie auf. Bei sehr zahlreichen Flüssigkeitsgemischen mit in ihren Eigenschaften nicht zu sehr voneinander abweichenden Komponenten ist jedoch r gleich Null bzw. von Null nicht sehr verschieden, so daß bei diesen Systemen die oben erwähnte Forderung auf Symmetrie der reduzierten Dampfdruckkurven gut oder nahezu erfüllt ist. Für diese Systeme gelten also die Gleichungen (11) streng bzw. mindestens angenähert.

Im folgenden beschränken wir uns auf den Fall, daß $r = 0$ ist, also auf Systeme, deren Partialdruckkurven den Gleichungen (11) folgen.

Ist $\beta = 0$, d. h. treten weder positive noch negative Mischungswärmen auf, so verlaufen die Kurven von P_x, p_a und p_b in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung der Flüssigkeit x_a bzw. x_b linear. In diesem Sonderfall ergibt sich die Gültigkeit der Gleichung (1) schon allein aus geometrischen Gründen.

Hat β einen positiven Wert, d. h. wird beim Vermischen der flüssigen Komponenten Wärme aufgenommen, so liegen die Dampfdruckkurven oberhalb der zugehörigen Geraden; bei genügend hohem Wert von $+\beta$ kann die P_x-Kurve ein Maximum haben. Bei extrem großem Wert von $+\beta$ tritt schließlich Entmischung im flüssigen Zustand auf. Wenn beide Komponenten im reinen Zustand gleich große Dampfdrucke P_a und P_b haben, tritt Entmischung ein, sobald β den Wert $+2{\cdot}05$ übersteigt.

Wird umgekehrt beim Mischen der Komponenten Wärme frei, so hat β einen negativen Wert, und die Kurven für P_x, p_a und p_b liegen unterhalb der zugehörigen Geraden. Bei einem genügend großen Wert von $-\beta$ hat die P_x-Kurve bei einer bestimmten Zusammensetzung der Mischung ein Minimum.

Bei normalen Komponenten wird nach VAN LAAR beim Mischen stets Wärme aufgenommen; β ist also bei einem System aus solchen Komponenten stets positiv. Umgekehrt wird beim Mischen nur dann Wärme frei bzw. ist β nur dann negativ, wenn wenigstens eine der beiden Komponenten abnormal ist, wenn ihre Moleküle z. B. teilweise assoziiert oder elektrolytisch dissoziiert sind[1]) oder wenn in der flüssigen Mischung eine exotherme Verbindung beider Komponenten gebildet wird.

---

[1]) J. J. VAN LAAR, l. c., S. 737.

Aus den Gleichungen (11) erhält man durch einfache Umformung:

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} = \frac{1 - x_b \cdot e^{\beta x_a^2}}{1 - x_a \cdot e^{\beta x_b^2}}. \tag{12}$$

Nach der bekannten Reihenentwicklung:

$$e^n = 1 + \frac{n}{1!} + \frac{n^2}{2!} + \cdots$$

erhält man aus Gleichung (12):

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} = \frac{1 - x_b\left(1 + \beta x_a^2 + \frac{\beta^2}{2} x_a^4 + \cdots\right)}{1 - x_a\left(1 + \beta x_b^2 + \frac{\beta^2}{2} x_b^4 + \cdots\right)}. \tag{13}$$

Bricht man die Reihenentwicklung in der Klammer beim Gliede mit x^2 — insgesamt also bei x^3 — ab, wodurch bei nicht zu großem Wert von β kein erheblicher Fehler entsteht, so erhält man bei Beachtung, daß $x_a + x_b = 1$ ist, nach einfacher Umformung:

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} \approx \frac{1 - (1 - x_a)(1 + \beta x_a^2)}{1 - (1 - x_b)(1 + \beta x_b^2)}$$

und hieraus nach weiteren einfachen Umformungen:

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} \approx \frac{x_a}{x_b} \cdot \frac{1 - \beta x_a + \beta x_a^2}{1 - \beta x_b + \beta x_b^2} \approx \frac{x_a}{x_b} \cdot \frac{1 - \beta x_b^2 + \beta x_b^2}{1 - \beta x_b + \beta x_b^2}.$$

Hiermit haben wir also die Näherungsbeziehung:

$$\frac{P_b - p_b}{P_b} : \frac{P_a - p_a}{P_a} \approx x_a : x_b \tag{14}$$

abgeleitet, die mit obiger empirischer Beziehung (1) identisch ist. Berücksichtigt man in der Gleichung (13) bei der Reihenentwicklung in der Klammer auch Glieder mit höheren Potenzen von x als x^2, so ist die Beziehung (14) nicht mehr erfüllt. Die Höhe der Abweichung der Beziehung (1) bzw. (14) von der exakten Gleichung (12) hängt, wie weiter unten näher gezeigt werden soll, von der Größe des Beeinflussungsfaktors β ab.

Hiermit ist für die ursprünglich rein empirische Beziehung (1) nunmehr die thermodynamische Ableitung gegeben. Es handelt sich bei Gleichung (1), wie aus der Ableitung zu ersehen ist, nur um eine Näherungsbeziehung, die bei $r = 0$ und geringen Mischungswärmen praktisch streng erfüllt ist. Infolge der Quotientenbildung in der Gleichung (1) heben sich jedoch die Abweichungen gegenüber der exakten Gleichung (12) in so glücklicher Weise auf, daß die Näherungsgleichung (1) auch noch bei solchen Systemen innerhalb der üblichen Meßfehler praktisch erfüllt ist, bei denen r nicht mehr genau gleich Null ist und recht erhebliche Mischungswärmen auftreten.

Im folgenden soll an Hand einiger nach VAN LAAR berechneter Systeme der Gültigkeitsbereich der Beziehung (1) bzw. (14) veranschaulicht werden.

Für die Systeme wurde hierbei $P_a = 1000$ mm und $P_b = 700$ mm gesetzt. Für $a/RT = \beta$ wurde der recht hohe Wert $+1·00$ und $-1·00$ gewählt. Die in den Tabellen enthaltenen Daten für x_a, x'_a, p_a, p_b und

Tabelle 1a. Reales System.
$P_a = 1000$ mm, $P_b = 700$ mm, $a/RT = \beta = +1·000$ [1]).

Flüssigkeit			Dampf							
x_a	(x_a)	$x_a-(x_a)$	p_a	(p_a)	p_b	(p_b)	$P_x = p_a + p_b$	x'_a	(x'_a)	$x'_a-(x'_a)$
0·0000	0·0000	−0·0000	0·0	0·0	700·0	700·0	700·0	0·0000	0·0000	+0·0000
0·0500	0·0516	−0·0016	123·3	121·8	666·6	668·1	789·9	0·1561	0·1542	+0·0019
0·1000	0·1053	−0·0053	224·8	220·3	636·1	640·6	860·9	0·2610	0·2559	+0·0051
0·2000	0·2123	−0·0123	379·3	369·6	582·9	592·6	962·6	0·3945	0·3845	+0·0100
0·2500	0·2636	−0·0136	438·7	427·8	558·9	569·8	997·6	0·4397	0·4288	+0·0109
0·3000	0·3143	−0·0143	489·7	479·1	536·2	546·8	1025·9	0·4773	0·4670	+0·0103
0·4000	0·4096	−0·0096	573·4	566·5	492·9	499·8	1066·3	0·5377	0·5312	+0·0065
0·5000	0·5000	∓0·0000	642·1	642·1	449·5	449·5	1091·6	0·5883	0·5883	±0·0000
0·6000	0·5904	+0·0096	704·1	711·0	401·4	494·5	1105·5	0·6370	0·6431	−0·0061
0·7000	0·6857	+0·0143	766·0	776·6	342·8	332·2	1108·8	0·6909	0·7005	−0·0096
0·8000	0·7876	+0·0124	832·6	842·4	265·5	255·7	1098·1	0·7580	0·7670	−0·0090
0·9000	0·8948	+0·0052	908·7	913·2	157·4	152·9	1066·1	0·8523	0·8565	−0·0042
1·0000	1·0000	+0·0000	1000·0	1000·0	0·0	0·0	1000·0	1·0000	1·0000	−0·0000

Tabelle 1b. Reduziertes System.
$P_a = 1000$ mm, $P_b = 7$ mm, $a/RT = \beta = +1·000$ [1]).

Flüssigkeit			Dampf							
x_a	(x_a)	$x_a-(x_a)$	p_a/P_a	$(p_a)/P_a$	p_b/P_b	$(p_b)/P_b$	$\frac{p_a}{P_a}+\frac{p_b}{P_b}$	x'_a	(x'_a)	$x'_a-(x'_a)$
0·0000	0·0060	−0·0000	0·0000	0·0000	1·0000	1·0000	1·0000	0·0000	0·0000	+0·0000
0·0500	0·0516	−0·0016	0·1233	0·1218	0·9523	0·9538	1·0756	0·1146	0·1132	+0·0014
0·1000	0·1053	−0·0053	0·2248	0·2203	0·9087	0·9132	1·1335	0·1985	0·1943	+0·0042
0·2000	0·2123	−0·0123	0·3793	0·3696	0·8327	0·8424	1·2120	0·3129	0·3048	+0·0081
0·2500	0·2636	−0·0136	0·4387	0·4278	0·7984	0·8093	1·2371	0·3547	0·3459	+0·0088
0·3000	0·3143	−0·0143	0·4897	0·4791	0·7660	0·7766	1·2557	0·3899	0·3815	+0·0084
0·4000	0·4096	−0·0096	0·5734	0·5665	0·7041	0·7110	1·2775	0·4491	0·4434	+0·0057
0·5000	0·5000	∓0·0000	0·6421	0·6421	0·6421	0·6421	1·2842	0·5000	0·5000	±0·0000
0·6000	0·5904	+0·0096	0·7041	0·7110	0·5734	0·5665	1·2775	0·5509	0·5565	−0·0056
0·7000	0·6857	+0·0143	0·7660	0·7766	0·4897	0·4791	1·2557	0·6101	0·6185	−0·0084
0·7500	0·7364	+0·0136	0·7984	0·8093	0·4387	0·4278	1·2371	0·6453	0·6541	−0·0088
0·8000	0·7876	+0·0124	0·8327	0·8424	0·3793	0·3696	1·2120	0·6871	0·6952	−0·0081
0·9000	0·8948	+0·0052	0·9087	0·9132	0·2248	0·2203	1·1335	0·8015	0·8057	−0·0042
1·0000	1·0000	+0·0000	1·0000	1·0000	0·0000	0·0000	1·0000	1·0000	1·0000	−0·0000

[1]) Dampfdrucke p_a, p_b und P_x in mm; x_a = Molenbruch von A in der Flüssigkeit, x'_a = Molenbruch von A in Dampf; x_a, x'_a, p_a, p_b und P_x berechnet nach VAN LAAR; (x_a), (x'_a), (p_a) und (p_b) berechnet mit Näherungsgleichungen.

Tabelle 2a. Reales System.
$P_a = 1000$ mm, $P_b = 700$ mm, $\alpha/RT = \beta = -1·000$ [1]).

Flüssigkeit			Dampf							
x_a	(x_a)	$x_a - (x_a)$	p_a	(p_a)	p_b	(p_b)	$P_x = p_a + p_b$	x'_a	(x'_a)	$x'_a - (x'_a)$
0·0000	0·0000	— 0·0000	0·0	0·0	700·0	700·0	700·0	0·0000	0·0000	+ 0·0000
0·0500	0·0508	— 0·0008	20·3	19·5	663·3	664·1	683·6	0·0297	0·0285	+ 0·0012
0·1000	0·1024	— 0·0024	44·4	41·9	623·7	626·2	668·1	0·0664	0·0627	+ 0·0037
0·2000	0·2055	— 0·0055	105·4	99·2	538·0	544·2	643·4	0·1638	0·1542	+ 0·0096
0·2500	0·2560	— 0·0060	142·4	135·2	493·3	500·5	635·7	0·2240	0·2147	+ 0·0113
0·3000	0·3062	— 0·0062	183·7	176·5	447·9	454·1	631·6	0·2909	0·2795	+ 0·0114
0·3500	0·3554	— 0·0054	229·4	223·1	402·6	408·9	632·0	0·3630	0·3530	+ 0·0100
0·4000	0·4040	— 0·0040	279·0	274·2	357·9	362·7	636·9	0·4380	0·4305	+ 0·0075
0·5000	0·5000	∓ 0·0000	389·4	389·4	272·6	272·6	662·0	0.5881	0·5881	± 0·0000
0·6000	0·5960	+ 0·0040	511·4	516·2	195·3	190·5	706·7	0·7236	0·7305	— 0·0069
0·7000	0·6938	+ 0·0062	639·7	647·1	128·4	121·0	768·1	0·8327	0·8423	— 0·0096
0·7500	0·7440	+ 0·0060	704·6	711·6	99·7	93·0	804·6	0·8752	0·8838	— 0·0086
0·8000	0·7945	+ 0·0055	768·5	774·7	73·8	67·6	842·3	0·9124	0·9196	— 0·0072
0·9000	0·8976	+ 0·0024	891·1	893·1	31·1	29·1	922·2	0·9664	0·9686	— 0·0022
1·0000	1·0000	+ 0·0000	1000·0	1000·0	0·0	0·0	1000·0	1·0000	1·0000	— 0·0000

Tabelle 2b. Reduziertes System.
$P_a = 1000$ mm, $P_b = 700$ mm, $\alpha/RT = \beta = -1·000$ [1])

Flüssigkeit			Dampf							
x_a	(x_a)	$x_a - (x_a)$	p_a/P_a	$(p_a)/P_a$	p_b/P_b	$(p_b)/P_b$	$\frac{p_a}{P_a} + \frac{p_b}{P_b}$	x'_a	(x'_a)	$x'_a - (x'_a)$
0·0000	0·0000	— 0·0000	0·0000	0·0000	1·0000	1·0000	1·0000	0·0000	0·0000	+ 0·0000
0·0500	0·0508	— 0·0008	0·0203	0·0195	0·9476	0·9484	0·9679	0·0209	0·0200	+ 0·0009
0·1000	0·1024	— 0·0024	0·0444	0·0419	0·8911	0·8936	0·9355	0·0475	0·0450	+ 0·0025
0·2000	0·2055	— 0·0055	0·1054	0·0992	0·7686	0·7748	0·8740	0·1206	0·1136	+ 0·0070
0·2500	0·2560	— 0·0060	0·1424	0·1352	0.7047	0·7119	0·8471	0.1680	0·1596	+ 0·0084
0·3000	0·3062	— 0·0062	0·1837	0·1765	0·6399	0·6471	0·8236	0·2231	0·2142	+ 0·0089
0·3500	0·3554	— 0·0054	0·2294	0·2231	0·5751	0·5814	0·8045	0·2852	0·2772	+ 0·0080
0·4000	0·4040	— 0·0040	0·2790	0·2742	0·5113	0·5161	0·7903	0·3531	0·3470	+ 0·0061
0·5000	0·5000	∓ 0·0000	0·3894	0·3894	0·3894	0·3894	0·7788	0·5000	0·5000	± 0·0000
0·6000	0·5960	+ 0·0040	0·5114	0·5162	0·2790	0·2742	0·7904	0·6470	0·6531	— 0·0061
0·7000	0·6938	+ 0·0062	0·6397	0·6471	0·1835	0·1761	0·8232	0·7771	0·7860	— 0·0089
0·7500	0·7440	+ 0·0060	0·7046	0·7116	0·1424	0·1354	0·8470	0·8319	0·8402	— 0·0083
0·8000	0·7945	+ 0·0055	0·7685	0·7747	0·1054	0·0992	0·8739	0·8795	0·8865	— 0·0070
0·9000	0·8976	+ 0·0024	0·8911	0·8931	0·0444	0·0421	0·9355	0·9526	0·9551	— 0·0025
1·0000	1·0000	+ 0·0000	1·0000	1·0000	0·0000	0·0000	1·0000	1·0000	1·0000	— 0·0000

P_x sind nach VAN LAAR mit den exakten Gleichungen (11) berechnet worden, während die Zahlen zu den eingeklammerten Größen (x_a), (x'_a), (p_a), (p_b) mit den Näherungsgleichungen erhalten wurden, und zwar:

(x_a) mit Gleichung (1) bzw. (14),

(x'_a), (p_a) und (p_b) mit Gleichung (4) und (2).

[1]) Siehe Anm. 1, S. 344.

In der 3. Spalte der Tabellen ist die Differenz $x_a-(x_a)$ angegeben, also die Abweichung der aus den vorhandenen Partialdampfdrucken nach (1) berechneten Zusammensetzung der Flüssigkeit (x_a) von dem theoretischen Wert x_a. Entsprechend gibt der Wert von $x'_a-(x'_a)$ (letzte Spalte der Tabellen) die Differenz zwischen der vorhandenen und der aus dem bekannten Gesamtdampfdruck P_x nach der Näherungsgleichung (4) berechneten Zusammensetzung des Dampfes an. Will man verschiedene Systeme miteinander vergleichen, so ist es zweckmäßig, sich von dem zufälligen Größenverhältnis der Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten P_b/P_a unabhängig zu machen. Man erreicht dies, indem man die reduzierten Partialdampfdrucke p_a/P_a und p_b/P_b und für den reduzierten Gesamtdampfdruck entsprechend die Größe $(p_a/P_a+p_b/P_b)$ benutzt. Diese reduzierten Dampfdrucke sind mit denselben Werten des Beeinflussungsfaktors $\beta=+1\cdot00$ und $-1\cdot00$ berechnet und in den Tabellen 1b und 2b zusammengestellt worden.

Betrachtet man näher die angegebenen Differenzen $x_a-(x_a)$ und $x'_a-(x'_a)$, so erkennt man, daß diese Differenzen bei den realen Systemen trotz des recht hoch gewählten Wertes von β ($+1\cdot00$ bzw. $-1\cdot00$) nicht sehr erheblich sind. Erstere Differenz erreicht bei der Flüssigkeitszusammensetzung von etwa $x_a=0\cdot3$ bzw. $x_a=0\cdot7$ mit $\beta=+1\cdot000$ den angenäherten Maximalwert von 0·0143 bzw. 1·43% der Gesamtkonzentration. Bei $\beta=-1\cdot000$ beträgt dieser maximale Fehler $x_a-(x_a)$ bei demselben Mischungsverhältnis der Flüssigkeit nur etwa 0·62%. Bei der Zusammensetzung des Dampfes ergibt die Anwendung der Näherungsgleichung (4) bei dem gewählten Verhältnis $P_b/P_a=0\cdot700$ für $\beta=+1\cdot000$ einen maximalen Fehler $x'_a-(x'_a)$ von 0·0109 bzw. 1·09% und bei $\beta=-1\cdot000$ von etwa 0·0114 bzw. 1·14%.

Betrachten wir nunmehr entsprechend die maximalen Fehler hinsichtlich der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf bei den reduzierten Systemen (Tabelle 1b und 2b). Hinsichtlich des maximalen Fehlers bezüglich der Zusammensetzung der Flüssigkeit $x_a-(x_a)$ bei der Anwendung der Näherungsgleichung (1) ändert sich beim Übergang zu den reduzierten Dampfdrucken nichts gegenüber dem realen System, wohl aber, wie aus den Tabellen leicht ersichtlich, beim maximalen Fehler bezüglich der Zusammensetzung des Dampfes. Bei $\beta=+1\cdot000$ ist der maximale Fehler bezüglich des Dampfes $x'_a-(x'_a)$ angenähert 0·0088 bzw. 0·88% und bei $\beta=-1\cdot000$ angenähert 0·0089 bzw. 0·89%. Während bei $\beta=+1\cdot000$

die Fehler beim Dampf kleiner als bei der Flüssigkeit sind, ist dies bei $\beta = -1{\cdot}000$ umgekehrt der Fall. Dafür erzeugt ein positiver Wert von β bei der Berechnung der Zusammensetzung der Flüssigkeit nach Gleichung (1) größere Fehler (bei unserem Beispiel maximal etwa 1·43 %) als ein entsprechend großer, aber negativer Wert von β (bei unserem Beispiel maximal etwa 0·62 %).

Eine genaue Berechnung zahlreicher reduzierter Dampfdruckdiagramme mit verschiedenen Werten von $\pm\beta$, auf deren Wiedergabe

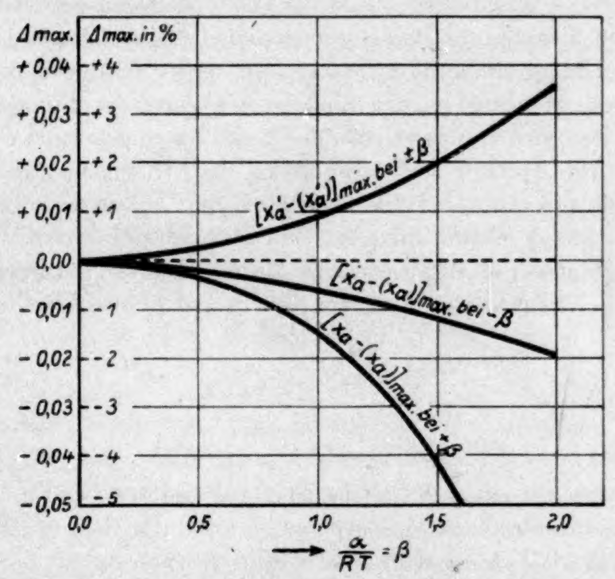


Abb. 1. Abhängigkeit des maximalen Fehlers von der Mischungswärme bzw. von $\alpha/RT = \beta$ bei Anwendung der Näherungsgleichungen. x_a bzw. x_a' Zusammensetzung von Flüssigkeit bzw. Dampf nach VAN LAAR. (x_a) bzw. (x_a') Zusammensetzung von Flüssigkeit bzw. Dampf berechnet mit den Näherungsgleichungen.

hier verzichtet wird, hat ergeben, daß der maximale Fehler hinsichtlich der Zusammensetzung der Flüssigkeit $x_a - (x_a)$, der bei Anwendung der Näherungsgleichung (1) entsteht, stets in der Nähe der Flüssigkeitszusammensetzung $x_a = 0{\cdot}28$ und $x_a = 0{\cdot}72$ auftritt. Der maximale Fehler hinsichtlich der Zusammensetzung des Dampfes $x_a' - (x_a')$ tritt dagegen bei verschiedenen Werten von $\pm\beta$ nicht bei gleichbleibenden Mischungsverhältnissen der Flüssigkeit auf. Diese Verschiebung des Fehlermaximums des Dampfes gegenüber der Flüssigkeitszusammensetzung erfolgt außerdem für positive Werte

von β anders als für negative. Stets liegen jedoch, solange $r = 0$ ist, bei $P_a = P_b$ bzw. bei den reduzierten Dampfdruckdiagrammen die Fehlermaxima sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung der Flüssigkeit als auch derjenigen des Dampfes symmetrisch zur Ordinate bei $x_a = 0{\cdot}5$. Man erkennt aus den Tabellen, daß bei Anwendung der Näherungsgleichungen die größten Abweichungen vom Sollwert der Flüssigkeit bzw. des Dampfes zwischen $x_a = 0{\cdot}15$ und $0{\cdot}35$ und ebenso zwischen $x_a = 0{\cdot}65$ und $0{\cdot}85$ auftreten. Bei gleichen und bei geringen Konzentrationen einer Komponente sind die Fehler dagegen gering bis Null.

Die oben erwähnten Berechnungen haben zugleich für reduzierte Dampfdruckdiagramme die Abhängigkeit der Größe des maximalen Fehlers sowohl bezüglich der Zusammensetzung der Flüssigkeit als auch des Dampfes von der Größe des Beeinflussungsfaktors $a/RT = \beta$ ergeben (Abb. 1). Der bei Anwendung der Näherungsgleichung (4) auftretende maximale Fehler bezüglich der Zusammensetzung des Dampfes steigt sowohl mit positivem als auch negativem Wert von β praktisch gleich stark an (oberste Kurve in Abb. 1). Dieser Fehler $[x'_a - (x'_a)]_{\text{max.}}$ folgt hierbei mit guter Näherung der einfachen Gleichung:

$$[x'_a - (x'_a)]_{\text{max.}} = 0{\cdot}00888 \cdot \beta^2 \tag{15}$$

oder, da

$$\beta^2 = \frac{1}{x_b^4} \cdot \left(\frac{w_a}{RT}\right)^2$$

ist:

$$[x'_a - (x'_a)]_{\text{max.}} = \frac{0{\cdot}00888}{x_b^4} \cdot \left(\frac{w_a}{RT}\right)^2. \tag{16}$$

Man erkennt aus den Gleichungen (15) und (16), daß die Gültigkeit der Näherungsbeziehung (4) mit β^2 bzw. mit dem Quadrat der differentiellen Mischungswärme abnimmt. Doch sogar an der Grenze der Mischbarkeit im flüssigen Zustand, also bei $\beta = +2{\cdot}05$, übersteigt selbst der maximale Fehler $x'_a - (x'_a)$ bei Anwendung der Näherungsgleichung (4) (bezogen auf die reduzierten Dampfdrucke) noch keine $3{\cdot}6\%$ der gesamten molaren Zusammensetzung des Dampfes. Bei allen übrigen Mischungsverhältnissen ist dieser Fehler bei $\beta = +2{\cdot}05$ noch geringer.

Durch diese Fehlerberechnungen wird der beobachtete weite Anwendungsbereich der Näherungsgleichungen verständlich.

III.

In der I. Mitteilung wurden außer den oben erwähnten Näherungsgleichungen (1) und (3) noch die beiden Gleichungen:

$$\frac{x'_a}{x'_b} = \frac{p_a}{p_b} = \frac{x_a}{x_b} \cdot \left(\frac{P_a}{P_b}\right)^c \quad (17) \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{P_b - p_b}{P_a - p_a} \cdot \frac{p_a}{p_b}\right)^{1/c+1} = \frac{P_b}{P_a} \quad (18)$$

angeführt, deren Kombination die Näherungsgleichung (1) ergibt. Der Exponent c ist von der Zusammensetzung der Flüssigkeitsmischung abhängig. Da beim Schnittpunkt beider Partialdampfdruckkurven $x'_a/x'_b = p_a/p_b = 1$ ist, gelten für diese speziellen Mischungsverhältnisse die einfachen Beziehungen:

$$\left(\frac{P_a}{P_b}\right)^c = \frac{x_b}{x_a} \tag{19}$$

und

$$\left(\frac{P_b - p_b}{P_a - p_a}\right)^{1/c+1}_{p_a = p_b} = \frac{P_a}{P_b}. \tag{20}$$

Nach obigen Ausführungen ist die thermodynamische Bedeutung des Exponenten c in einfacher Weise gegeben. Aus den VAN LAARschen Gleichungen (6) und der Gleichung (17) folgt:

$$\ln \frac{P_a}{P_b} \cdot (c-1) = \frac{w_a - w_b}{RT} \tag{21}$$

oder

$$c = \frac{w_a - w_b}{RT \cdot \ln P_a/P_b} + 1. \tag{22}$$

Beachtet man, daß bei $r = 0$ nach VAN LAAR $\frac{w_a}{RT} = \frac{\alpha}{RT} x_b^2$ und $\frac{w_b}{RT} = \frac{\alpha}{RT} x_a^2$ ist, so erhalten wir nach geringen Umformungen:

$$\ln \frac{P_a}{P_b} \cdot (c-1) = \frac{2\alpha}{RT}(0{\cdot}5 - x_a) \tag{23}$$

oder

$$c = \frac{2\alpha}{RT \cdot \ln P_a/P_b} \cdot (0{\cdot}5 - x_a) + 1. \tag{24}$$

Aus den Gleichungen (23) und (24) ist zu entnehmen, daß sich die Größe $\ln P_a/P_b \cdot (c-1)$ bzw. der Exponent c bei $r = 0$ linear mit der molaren Zusammensetzung der Flüssigkeit ändert. Bei $x_a = 0{\cdot}5$ ist die Größe $\ln P_a/P_b \cdot (c-1)$ gleich Null, und bei den reinen Komponenten A und B hat diese Größe den Wert $-\alpha/RT$ bzw. $+\alpha/RT$.

Mit diesen Ausführungen sind die in der I. Mitteilung gegebenen, für praktische Zwecke äußerst bequemen empirischen Dampfdruckgleichungen thermodynamisch begründet worden. Als Näherungsgleichungen gelten sie eigentlich nur bei Systemen mit nicht zu großen Mischungswärmen und bei gleichen Molvolumina b_a und b_b der reinen Komponenten. Infolge der Quotientenbildung bei den Näherungsgleichungen heben sich durch eventuelle größere Mischungswärmen oder durch merklich ungleiche Molvolumina b_a und b_b verursachte Fehler in hohem Maße wieder heraus, so daß der Gültigkeitsbereich der Näherungsgleichungen innerhalb der üblichen Meßfehler beträchtlich erweitert wird.

Geochemisches Institut der Reichsuniversität Posen,
zur Zeit bei der Wehrmacht.

Lokale Potentialunterschiede an korrodierenden Metalloberflächen.

Von

Walther Jaenicke.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 11. 42.)

Oberflächen von Metallen und Legierungen, die dem Angriff durch Säuren ausgesetzt sind, werden mit einer kapillaren Sonde (Durchmesser außen $\sim 8\,\mu$, innen $\sim 4\,\mu$) unter dem Mikroskop abgetastet und auftretende Potentialunterschiede mit einem Röhrengalvanometer gemessen. Die Potentialdifferenzen erreichen infolge von Polarisationserscheinungen nur die Größenordnung von $< 0{\cdot}05 \ldots 0{\cdot}5$ mV. Versuche an Modellelementen erläutern den Befund, der im Hinblick auf die Lokalelementtheorie besprochen wird.

Bei der Bedeutung, die der Lokalelementtheorie für die Behandlung und Erklärung der Korrosionsvorgänge an Metallen zukommt[1]), erschien der Versuch lohnend, korrodierende Metalloberflächen experimentell auf örtliche Potentialunterschiede zu untersuchen.

Hierzu wurde folgendes Meßverfahren gewählt:

Die polierte und zur Sichtbarmachung der Korngrenzen angeätzte Schlifffläche der Metallprobe wurde mit einer feinen, als Flüssigkeitssonde dienenden Glaskapillare abgetastet und bei der jeweiligen Stellung der Sonde die Spannung der Kette: Metall | korrodierende Lösung | Sonde | Bezugselektrode gemessen. Zur Beobachtung des Korrosionsvorganges und der Sonde wurde ein Leitz-Metallmikroskop benutzt; das Objekt wurde mit einem Vertikalilluminator ausgeleuchtet. Der Metallschliff war mit seiner Rückseite auf dem inneren Boden einer Kristallisierschale mit Paraffin festgekittet, das gleichzeitig den Zuleitungsdraht gegen den Angriff des Korrosions-

---

[1]) Neuere zusammenfassende Darstellungen siehe z. B. C. Wagner, Die chemischen Reaktionen der Metalle. Handbuch der Metallphysik 1, 2. Teil, S. 165 bis 206. Leipzig 1940. G. Masing, Theorie der Korrosion. In: O. Bauer, O. Kröhnke und G. Masing, Die Korrosion metallischer Werkstoffe 1, S. 3 bis 126. Leipzig 1936. M. Straumanis, Korros. u. Metallschutz 9 (1933) 1.

mittels sicherte, und ruhte auf dem Kreuztisch des Mikroskops, der die Grobeinstellung beim Absuchen der Oberfläche vermittelte. Um die erforderlichen kleinen Verschiebungen der Sonde exakt ausführen zu können, war sie samt der Bezugselektrode auf einem Operationsstativ des Zeißschen Gleitmikromanipulators angebracht. Die Metallfassung des Objektivs war durch einen Paraffinüberzug geschützt, um es ohne Gefahr in das den Schliff bedeckende Korrosionsmedium eintauchen zu können, das dann zugleich als Immersionsflüssigkeit diente. Dies erwies sich insofern als zweckmäßig, als die Metalloberfläche während des Versuchs rasch matt wurde und dann schlechter reflektierte als die Flüssigkeitsoberfläche.

Die zulässige Vergrößerung war begrenzt durch die Notwendigkeit, die Sonde zwischen Frontlinse und Metallschliff einzuführen, so daß nur Objektive mit mehr als 1·5 mm freiem Objektabstand (num. Apertur $\sim$ 0·4) verwendet werden konnten. Zudem sind die Kapillaren infolge der geringen Brechungsdifferenz zwischen Flüssigkeit und Glas bei starker Vergrößerung sehr schwer zu erkennen.

Das Heberrohr der Normal-Kalomel-Bezugselektrode war mit einem Schliffstopfen verschlossen und durch einen Gummischlauch mit der Sonde verbunden, die stets mit der gerade benutzten Korrosionsflüssigkeit gefüllt wurde, um Störungen durch Diffusionsvorgänge während der Messungen zu verhüten.

Brauchbare Sonden herzustellen und zu füllen, erwies sich als recht schwierig. Am besten ließen sie sich noch dadurch erhalten, daß sorgfältig gereinigte, 6 mm weite Glasröhren von 1 mm Wandstärke und etwa 10 cm Länge am einen Ende zu einer Spitze verjüngt, an dieser aufgehängt und oberhalb der Einschnürung mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners so lange und, wenn nötig, so oft erhitzt wurden, bis sich der verengte Teil unter dem Eigengewicht des Glasrohres zu einem feinen Hohlfaden von den gewünschten Querdimensionen: 3 . . . 6 μ innerem und 5 . . . 9 μ äußerem Durchmesser auszog. Der Kapillarfortsatz wurde kurz abgeschnitten, damit er eine genügende Starrheit erlangte, und das Glasrohr so gebogen, daß er sich frei zwischen Metalloberfläche und Objektiv entlangführen ließ. Beim Abtasten wurde darauf geachtet, daß die Mündung der Kapillare der sorgfältig nivellierten Metalloberfläche so nahe wie möglich kam, ohne jedoch darauf zu kratzen, also einen Abstand von etwa 1 μ hatte. Die jeweilige Füllflüssigkeit wurde mit Preßluft in die Sonde gedrückt und ergab Widerstände von 3 . . . 12 · 10^7 Ω/cm Kapillarenlänge. Der

Widerstand des Glases in der Querrichtung war mit etwa $10^{10}\,\Omega$ hinreichend hoch, so daß Stromtransport nur durch den Flüssigkeitsfaden im Kapillarenende erfolgen konnte.

Das zur Potentialmessung dienende Galvanometer mußte auch bei den hohen Kapillarenwiderständen einwandfrei arbeiten, außerdem sollten die Vorgänge auf dem Metall durch den Meßvorgang möglichst wenig beeinflußt werden. Die Folgerung, daß aus diesen Gründen stromlos gemessen werden muß, hat schon Fr. Müller[1]) gezogen, der auch bereits empfohlen hat, unter Versuchsbedingungen wie den hier vorliegenden ein Röhrengalvanometer[2]) zu benutzen.

Da nur eine Elektrometerröhre (Osram T 114) zur Verfügung stand, wurde die Brückenschaltung nach G. Barth[3]) gewählt, die eine ausreichende Stabilität gewährleistete. Als gemeinsame Spannungsquelle diente eine Akkumulatorenbatterie großer Kapazität. Um die Forderung der Stromlosigkeit nach Möglichkeit zu erfüllen, wurde auf gute Isolation im Gitterkreis Wert gelegt. Als Isoliermittel wurde Polystyrol (Trolitul) gebraucht. Die Steuergittervorspannung wurde durch den Spannungsabfall an einem festen Widerstand und einer Walzenbrücke, sowie durch die zu messende Zelle erzeugt. Mittels der Walzenbrücke wurde die Spannung der Zelle näherungsweise kompensiert, so daß die Gittervorspannung innerhalb enger Grenzen stets konstant blieb. Ein hochisolierter Gitterschalter[4]) erlaubte, wahlweise die feste Gittervorspannung (als Nullpunkt) oder die zu messende Zelle einzuschalten. Vor jeder Meßreihe wurde das Instrument geeicht, indem die Zelle durch ein Normalelement ersetzt wurde. Die Walzenbrücke war mit Hilfe eines Kompensators kalibriert. Ein Teilstrich entsprach 2 mV, das Potential war daher auf etwa ± 1 mV abzulesen. Potentialdifferenzen unter 40 mV, die meist allein vorkamen, wurden durch den Ausschlag des Nullinstruments angezeigt. Hierzu diente ein Spiegelgalvanometer mit kurzer Schwingungsdauer (Siemens & Halske), das durch einen parallel liegenden Widerstand gerade aperiodisch gedämpft wurde. Die Empfindlichkeit konnte ohne Änderung der Einstelldauer durch Abgreifen dieses Widerstandes abgestuft werden. Sie war maximal 1·5 cm/mV. Dabei waren anfängliche unregelmäßige

---

[1]) Fr. Müller und W. Dürichen, Z. Elektrochem. **41** (1935) 559. [2]) Fr. Müller, Z. Elektrochem. **42** (1936) 31 (Sammelreferat). [3]) G. Barth, Z. Physik **87** (1933) 399. B. Penick, Rev. Sci. Instrum. **6** (1935) 115. [4]) W. Bräuer, Diss. Leipzig 1940.

Schwankungen nach etwa einstündiger Einlaufzeit so weit abgeklungen, daß ohne weiteres Potentialdifferenzen von 0·05 mV abgelesen werden konnten.

Bevor die Messungen an Metalloberflächen besprochen werden, sei auf einige Modellversuche eingegangen. Die Polarisierbarkeit von Anode und Kathode wurde an einem kurzgeschlossenen Element geprüft. Kathode war ein Kupferblech, dessen unteres, waagerecht gebogenes Ende sich in 0·2 norm. H_2SO_4 befand. Am oberen Ende war ein Eisendraht als Anode angelötet. Die Sonde lag auf der Kathode auf, und es wurde der Potentialabfall verfolgt, der eintrat, wenn eine bestimmte Drahtlänge in die korrodierende Lösung eingetaucht wurde. Der Rest des Drahtes war durch Picein geschützt. Das Resultat für verschiedene Verhältnisse von Anoden- zu Kathodenfläche bei gleichem Abstand zeigt Abb. 1. Es ergibt sich, wie schon verschiedentlich festgestellt wurde[1]), daß die Anode wenig polarisierbar ist, daß sich jedoch, selbst bei einem Flächenverhältnis Anode : Kathode $\sim 1 : 500$, auf der Kathode sehr rasch ein Potential einstellt, das nicht viel positiver ist als das der Anode. Bei kleinen Kathoden, wie sie bei Lokalelementen meist vorkommen werden, ist die Polarisation natürlich noch viel stärker.

Ferner wurde der Potentialverlauf längs eines zylinderförmigen Modells eines Lokalelements verfolgt, das aus einem kurzen Kupferstab von 1 cm Durchmesser und 1·4 cm Länge bestand, an dessen Ende zwei Zinkstäbe so angelötet waren, daß an den Grenzflächen unter dem Mikroskop weder Zinn noch Fugen sichtbar waren. Das Modell war abgeschliffen und angeätzt und genau wie die anderen Metallproben in horizontaler Lage eingebettet. Potentialkurven bei Einwirkung verschiedener Lösungen zeigt Abb. 2[2]). Man erkennt, daß infolge der starken Polarisation das Potential über dem Kupfer, das in dem gleichen Elektrolyten in stromlosem Zustand in der Gegend von +220 mV liegen würde, sich dem *Zn*-Potential beträchtlich genähert hat.

Die dargestellten Kurven sind 2 Minuten nach Versuchsbeginn aufgenommen worden. Im Laufe längerer Zeit gleichen sich die Potentiale noch stärker aus, wobei die Wasserstoffentwicklung, die anfangs hauptsächlich am *Cu* stattfindet, immer stärker auf das *Zn* übergreift.

---

[1]) Siehe Anm. 1, S. 350. [2]) Hierzu siehe auch C. WAGNER, loc. cit., S. 196.

Die eigentlichen Messungen wurden mit der Untersuchung von Legierungen[1]) zweier nicht mischbarer Komponenten begonnen, deren Verhalten dem des Modellelements ähnlich sein mußte, wenn man die ver-

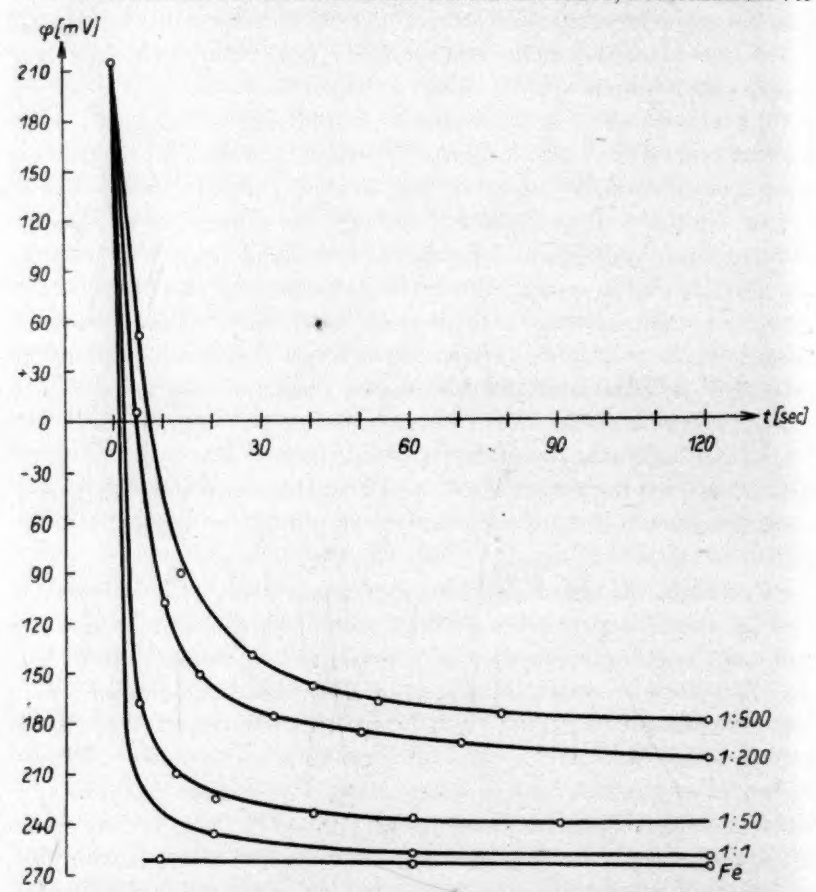


Abb. 1. Zeitlicher Potentialabfall der Kupferkathode eines kurzgeschlossenen *Cu-Fe*-Elements in 0·2 norm. H_2SO_4 beim Eintauchen der Anode. Die unterste Kurve gibt das *Fe*-Potential in 0·2 norm. H_2SO_4 an, die Zahlen bedeuten die ungefähren Flächenverhältnisse Anode : Kathode. Ordinate = Potential gegen Normal-Wasserstoffelektrode.

schiedenen Kristalle der beiden Komponenten als Kathoden und Anoden betrachtet. Als Beispiele dienten zwei Wismut—Cadmium-Legierungen,

[1]) Zur Messung am Modell einer Legierung vgl. auch M. Straumanis und N. Brakšs, Korros. u. Metallschutz **16** (1940) 27.

von denen die eine (Nr. I) aus *Bi* (70%) neben Eutektikum (Abb. 3), die andere (Nr. II) aus *Cd* (70%) neben Eutektikum bestand[1]). In Legierung I war die Kathodenfläche groß gegen die der Anode, in Legierung II herrschte die umgekehrte Beziehung. Es wurden nur solche Kristallflächen abgetastet, deren lineare Erstreckung nach allen Richtungen hin

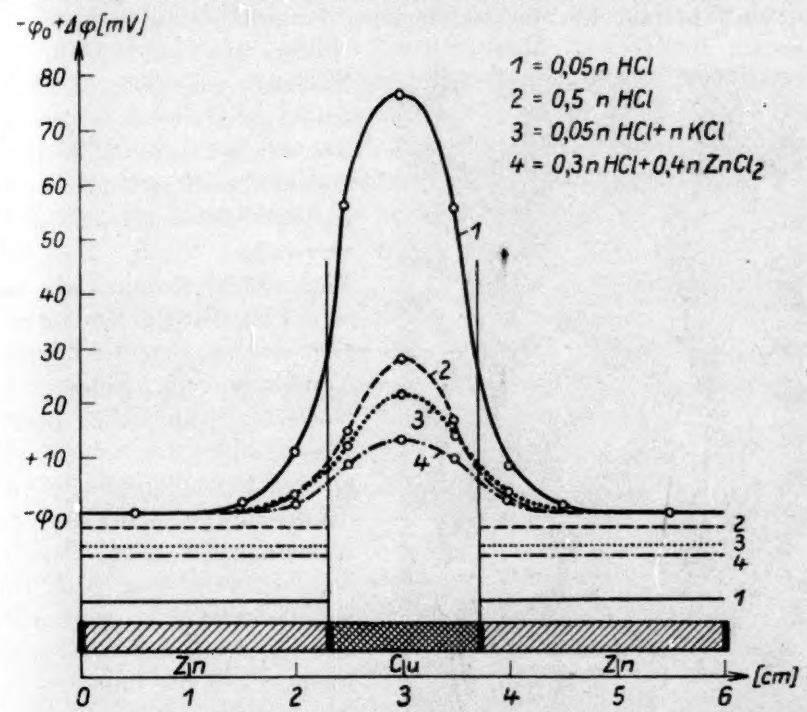


Abb. 2. Übereinander projizierte Potentialkurven längs eines *Zn—Cu—Zn*-Lokalelementmodells in verschiedenen Lösungen. Dem Ordinatenwert $-\varphi_0$ entsprechen in Wirklichkeit folgende Potentiale gegen die Normal-Wasserstoffelektrode: 1. —0·700 V, 2. —0·780 V, 3. —0·768 V, 4. —0·758 V. Die unteren waagerechten Linien sind die zugehörigen Potentiale des reinen *Zn*.

den Durchmesser der Sonde um mindestens das Doppelte übertraf. Daß eine weitere Verringerung des Sondenquerschnitts unter dieses Größenverhältnis das Potential kaum mehr beeinflussen würde, zeigt Abb. 2.

[1]) Den Herren Prof. ERICH SCHMID und Dr. KARL LÖHBERG, Frankfurt a. M., danke ich auch an dieser Stelle bestens für die Bereitwilligkeit, mit der sie die den Versuchen zugrunde gelegten Metallproben und Schliffe für mich haben anfertigen lassen. Als Ausgangsstoffe dienten Metalle des höchsten zur Zeit hüttenmännisch erreichbaren Reinheitsgrades (99·95 bis 99·99%).

Als Korrosionsflüssigkeiten dienten 0·05 norm. HCl und 2 norm. HNO_3. Sämtliche Messungen wurden ohne Luftabschluß ausgeführt. Bei Legierung I wurden Potentialunterschiede von $< 0·1$ bis 0·5 mV, bei Legierung II $< 0·1$ bis 0·3 mV zwischen den Kristallen gemessen, während die EMK des Elementes $Bi-Cd$ in der benutzten HCl 635 mV betrug. Ein Beispiel für den Potentialverlauf längs eines Querschnittes zeigt Abb. 4. Die Messung der Kristallgrößen und -entfernungen erfolgte hier, indem das Metall mit Hilfe eines Objekt-Schrauben-Mikrometers unter der feststehenden Sonde verschoben wurde. Daß die Potentialdifferenzen bei Legierung I im Mittel größer waren, liegt wohl an dem günstigeren Verhältnis von Anoden- und Kathodenfläche. Die starke Blasenbildung durch die HNO_3 an den Kristallgrenzen störte die Messung, da große Potentialschwankungen vorgetäuscht wurden, wenn eine Blase die Kapillarenöffnung abriegelte und so das Gitter der Röhre freilegte. Wurde dies vermieden, so ergaben sich ebenfalls Potentialdifferenzen von 0·2 bis 0·4 mV. Um Diffusionspotentiale auszuschalten, wurde die Säure mit KCl versetzt und mit folgenden Lösungen gearbeitet: 0·05 norm. HCl + 1 norm. KCl und 2 norm. HNO_3, an KCl gesättigt. In beiden Fällen sanken die Potentialunterschiede unter die Empfindlichkeitsschwelle des Galvanometers (0·04 mV). Allerdings ändert dieser Zusatz gleichzeitig die Leitfähigkeit, so daß die Überspannung erhöht wird und schon dadurch die Potentialdifferenz zurückgeht (siehe Abb. 2). Noch kleiner als bei den $Bi-Cd$-Legierungen waren die Potentialunterschiede bei einer $Al-Zn$-Legierung (21·6 % Al), deren Phasen aus zwei verschiedenen Mischkristallen bestanden. In 0·05 norm.

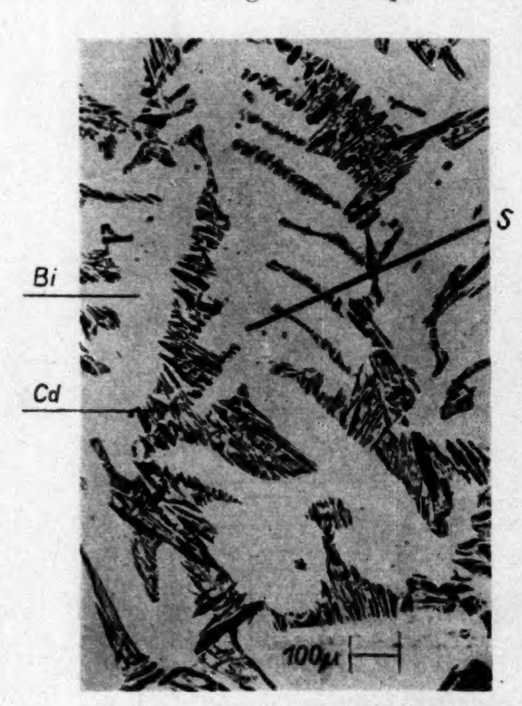


Abb. 3. *Bi—Cd*-Legierung I mit Sonde S. Weiß = *Bi*, schwarz = *Cd*.

HCl waren höchsten 0·05 mV zu messen, obwohl auch hier die Wasserstoffentwicklung nur an ganz bestimmten Kristallgrenzen auftrat. Zugabe von *KCl* hatte ebenfalls wieder völliges Verschwinden der Ausschläge zur Folge.

Schließlich wurden Messungen an reinen Zinkstäben und technischem Zinkblech ausgeführt und die Gebiete abgetastet, an denen Wasserstoff entwickelt wurde. Bei den verdünnten Säuren, die angewandt wurden, blieben die Blasen, besonders zu Beginn des Angriffs, meist auf der Metalloberfläche haften und zeigten nach einiger Zeit kein sichtbares Wachstum mehr. Vielleicht spielt hierbei eine teilweise Abschirmung der Kathode durch die Blase mit. Wurden die Blasen mit der Sonde abgestreift, so ließen sich zwei Arten von aktiven

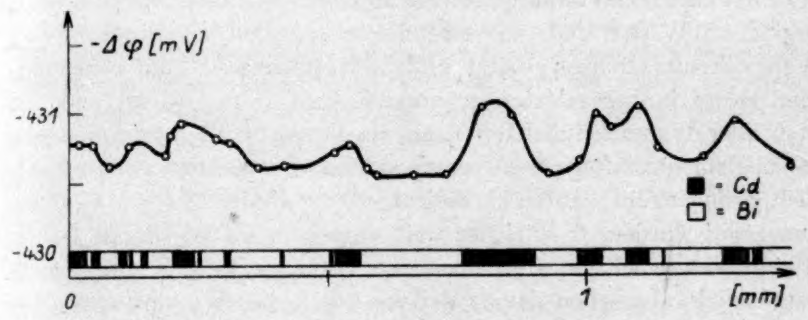


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Potential und Kristallstruktur bei Legierung I. Ordinate = Potential gegen Normal-Wasserstoffelektrode.

Stellen unterscheiden: entweder wurden sofort weitere Blasen gebildet, oder die Wasserstoffentwicklung hörte an dieser Stelle zumindest für einige Zeit auf. An den Stellen dauernder Aktivität setzt sehr bald Lochfraß ein. Sie zeigten beim Abtasten stets Potentialerhöhungen bis zu 0·5 mV gegenüber der Nachbarschaft, während auf den anderen Stellen keine Potentialänderungen aufzufinden waren. Eine örtliche Trennung von Anode und Kathode war an den Gebieten mit Lochfraß nicht möglich: die Blasen bildeten sich stets in den Löchern. Die gemessene Potentialveredlung wird daher wohl zum größten Teil durch die Erhöhung der Zinkionenkonzentration an den aktiven Stellen verursacht. Der Potentialverlauf war, abgesehen von der Flachheit der Kurve, genau wie in Abb. 2. Verwendung von *KCl*-haltiger Säure ließ die Potentialunterschiede auf maximal 0·05 mV zurückgehen. Technisches Zinkblech und reines Zink unterschieden sich nur in der

Zahl der aktiven Stellen; Potentialdifferenzen zwischen einzelnen Kristallen waren nicht festzustellen.

Während man bei der Wismut—Cadmium-Legierung annehmen kann, daß die gemessenen Potentialunterschiede denen der lokalen Anoden und Kathoden entsprechen, die die Korrosion bestimmen, ist nach diesen Ergebnissen die räumliche Ausdehnung der einzelnen Lokalelemente bei der Korrosion des Zinks immer noch klein gegenüber den Gebieten, innerhalb deren mit der beschriebenen Versuchsanordnung der Potentialverlauf verfolgt werden kann.

Aus einer Reihe von Gründen ist es aber zwecklos, die Sonden noch weiter zu verfeinern. Können sich nämlich Gasblasen bilden, deren Durchmesser groß gegen die Dimensionen der Lokalelemente ist, so entstehen schon dadurch für die Messung unüberwindliche Schwierigkeiten. Weiter sind, wie eingangs erwähnt, der mikroskopischen Vergrößerung Grenzen gesetzt, und die Kapillaren sind mit abnehmender Dicke immer schwieriger anzuvisieren. Entscheidend aber ist, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die Potentialdifferenzen kleinerer Lokalelemente infolge der überaus starken Polarisation noch wesentlich geringer sein müßten als diejenigen, die an der *Bi—Cd*-Legierung gemessen wurden, d. h. sicher weit unterhalb 0·1 mV liegen. Solche Potentialunterschiede sind aber den heutigen Meßmethoden nicht zugänglich, abgesehen davon, daß sie durch die verschiedenartigsten Störungen verursacht sein könnten.

Die Gesamtheit der Versuchsergebnisse beweist jedenfalls, daß zumindest in den hier untersuchten Fällen die Potentialdifferenzen der Lokalelemente im Gegensatz zu früheren Auffassungen sehr klein sind. Sie liegen noch um mehrere Größenordnungen unterhalb der oberen Grenze, die C. Wagner[1]) kürzlich angegeben hat. Versuche, wieweit diese Erfahrung verallgemeinert werden kann, sind im Gange.

Herrn Prof. K. F. Bonhoeffer, der mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab, bin ich für sein förderndes Interesse und für viele belehrende Ratschläge zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

[1]) C. Wagner, loc. cit., S. 199.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Über partiell-isomorphe Mischsysteme organischer Substanzen.

(Sogenannte anomale Mischkristalle.)

Von

A. Neuhaus.

(Eingegangen am 17. 11. 42.)

Es wurden 60 neue anomale Mischsysteme organischer Verbindungen mit systematisch variierten Komponenten bekannt gemacht und der Mischungsmechanismus an Hand einiger typischer Vertreter durch direkten Strukturvergleich und durch kristallographisch-optische Untersuchung der Mischsysteme dargelegt. Systeme der vorliegenden Art weisen ganz bestimmte metrische und energetische Verwandtschaften und damit Impfbeziehungen zwischen den Partnergittern auf, die den Mischungsmechanismus solcher Systeme bestimmen (pseudo-dreidimensionale Gitteranalogien, affine Netzebenenpaare mit affinen Normalenabständen und geeignet lokalisierte Kräfte). Derartige Gitter- und Impfbeziehungen werden als „partiell-isomorph" bezeichnet.

Von einer Anzahl dieser partiell-isomorphen Mischpartner konnte erwartungsgemäß auch die Befähigung zur Bildung orientierter Verwachsungen bereits nachgewiesen werden.

Die Natur der verknüpfenden Kräfte wird diskutiert, ihr Ort im Molekül in verschiedenen Fällen bestimmt.

Es wird auf die Bedeutung der Erscheinung der „partiellen Isomorphie" für Fragen der Kristallisationsreinigung, der Mitfällungen, des Konstitutionsnachweises usw. hingewiesen. Eine ausführliche Veröffentlichung folgt in einer kristallographischen Zeitschrift.

Nach älteren Untersuchungen von O. Lehmann[1]) vermag auskristallisierende Mekonsäure eine Anzahl verschiedenartigster organischer Farbstoffe aus einer farbstoffhaltigen Lösung dilut in sich aufzunehmen, z. B.: Chrysoidin, Bismarckbraun, Malachitgrün, Methylviolett, Nigrosin, Alizarin u. a. Die benutzten Farbstoffe waren vielfach technische Produkte und als solche zum Teil chemisch wenig definiert. Die gefärbten Kristallisate erwiesen sich im allgemeinen als optisch homogen und überwiegend als pleochroitisch. Lehmanns Angaben beruhen allerdings nur auf mikroskopischen Beobachtungen an Objektträgerkristallisationen und beziehen sich zweifelsohne auf uneinheitliche Färbungsmechanismen, wie bereits der

[1]) O. Lehmann, Z. physik. Chem. 8 (1891) 543. Ann. Physik, N. F. **51** (1894) 47. Molekularphysik, Leipzig 1888.

teils vorhandene, teils nicht vorhandene Pleochroismus der Mischsysteme anzeigt. Seine Angaben über die Eigenschaften dieser eigenartigen Mischsysteme sind allgemein recht spärlich. Seine Untersuchungen zielten überhaupt mehr auf Neuentdeckungen mit Hilfe seiner Heiztischmethode[1]) ab als auf die genauere Aufklärung einzelner Systeme bzw. einzelner Gruppen von Systemen. Seine Ergebnisse sind in der Folgezeit nur wenig beachtet worden[2]), zum Teil vermutlich, weil sie als bloße adsorptive Mitfällungen überhastet auskristallisierter Substanzen angesehen wurden[3]).

Die von Lehmann angegebenen mikrokristallographisch-optischen Eigenschaften mancher dieser eigenartigen Mischsysteme sowie hierdurch angeregte Untersuchungen Gauberts über analoge Systeme[4]) legten nun die Vermutung nahe, daß zum wenigsten ein Teil von ihnen mit den vom Verfasser untersuchten „anomalen Mischsystemen" vom Typ Phthalsäure-Methylrot bzw. K_2SO_4-Kristallponceau verwandt seien[5]). Im Zuge dieser systematischen Untersuchungen über letztere Mischsysteme wurden die Lehmannschen Experimente daher wiederholt, kritisch gesichtet und auf Grund dessen aus den rund 35 Lehmannschen Farbkomponenten zwei als zum Zwecke einer speziellen Untersuchung geeignet erscheinend ausgewählt und zwar Alizarin und Chrysoidin. Mit ihnen als Fremdkomponenten bzw. Gastkomponenten und Mekonsäure als Trägerkristall (Wirtkristall) wurden die Lehmannschen Mischungsexperimente wiederholt. Hierbei wurden, zur Abtastung günstiger Bedingungen, zunächst Objektträgerkristallisationen unter Benutzung eines Heiztisches ausgeführt und dann bei vergleichbaren T-C-Bedingungen serienweise Kristallisationen in kleinen Bechergläsern angesetzt. Die nach 1 bis 2 Tagen ausgefallenen Kristallisate wurden gewaschen und sowohl in Form von Einzelkriställchen als auch in gepulvertem Zustand, meist in Canadabalsam eingebettet, mikroskopisch untersucht. Hierbei erwiesen sich die im folgenden als positiv angegebenen Mischsysteme auch in feinst gepulvertem Zustand als

[1]) O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888. [2]) P. Gaubert, C. R. Acad. Sci. Paris **142** (1906) 219 bis 221; **151** (1910) 1134 bis 1136. Bull. Soc. franç. Mineral. **28** (1905) 286 bis 304. [3]) G. Tammann und F. Laas, Z. anorg. Chem. **172** bis **174** (1928) 65 bis 83. P. Gaubert, C. R. Acad. Sci. Paris **172** (1921) 1299 bis 1301. [4]) P. Gaubert, C. R. Acad. Sci. Paris **142** (1906) 219 bis 221; **151** (1910) 1134 bis 1136; **172** (1921) 1299 bis 1301; **204** (1937) 599 bis 601. [5]) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 297 bis 327; **104** (1942) 197 bis 224. Angew. Chem. **54** (1941) 527 bis 536.

völlig homogen gefärbt und ausgesprochen pleochroitisch. Diese Systeme können also keinesfalls als bloße, adsorptive Einschlußfärbungen angesehen werden.

1. Mekonsäure—Alizarin.

Alizarin läßt sich, wie LEHMANN fand und Verfasser bestätigen konnte, homogen und orientiert in Mekonsäure einbauen. Zur Aufklärung dieses zweifelsohne ungewöhnlichen Mischungsmechanismus mußten beide Substanzen zunächst röntgenographisch, Alizarin außerdem kristallographisch untersucht werden, um einen direkten Strukturvergleich beider Kristallgitter zu ermöglichen. Das Ergebnis enthält Tabelle 1.

Tabelle 1. Partiell-isomorphes System Mekonsäure—Alizarin.

System	rhb.	rhb.
a (Å)	19·5 (: 3 = 6·50)	21·0 (· 3 = 63·0)
b (Å)	16·0 (· 4 = 64·0)	25·8 (: 4 = 6·45)
c (Å)	6·48	3·75
V_{Zelle}	2022 Å³	2028 Å³
z	8	8
V_{Mol}	253 Å³	254 Å³
W-Habitus	nadelig ‖ c	nadelig ‖ c
Opt. Bezugsrichtungen	n_α ‖ c	a ‖ n_α ‖ c
Molebene	‖ (0 0 1)	‖ (0 0 1) (0 0 1) zentriert

Für die Kristallgitter beider Komponenten gilt also:

a) Beide Zellen und Einzelmoleküle sind geradezu ideal gleichräumig (isoster) und polymer-gleichgestaltig (metrisch polymer-gleich).

b) $4 \times b$-Mekonsäure ist fast genau $3 \times a$-Alizarin,
$4 \times a$-Mekonsäure ist fast genau $3 \times b$-Alizarin.

Daraus folgt, daß das 001-Gitternetz beider Komponenten sehr nahe „polymer-gleich" ist (001 ist „affine" Netzebene) und daß auch senkrecht zu (001) einfachzahlige Abstandsbeziehungen vorhanden sein müssen (5 : 3). Mekonsäure und Alizarin weisen somit dieselben vorzüglichen und ungewöhnlichen metrischen Gitterbeziehungen zueinander auf, wie schon für die Systeme Phthalsäure-Methylrot[1]) und K_2SO_4-Kristallponceau[2]) gefunden wurde, nämlich „pseudodreidimensionale" Gitteranalogien. Der vorliegende Mischungsmechanismus und

[1]) A. NEUHAUS, Z. Kristallogr. (A) 103 (1941) 297 bis 327. [2]) A. NEUHAUS, Z. Kristallogr. (A) 104 (1942) 197 bis 224.

seine metrischen wie energetischen Voraussetzungen können damit in den Grundzügen bereits als geklärt angesehen werden. Die ungewöhnliche Mischbarkeit beider chemisch so verschiedenartigen Komponenten beruht auch hier auf „partieller Isomorphie", d. h. beide Partnerstrukturen weisen einzelne metrisch und energetisch nahe analog gebaute (affine[1])) Netzebenen nebst nahe polymer-gleichen Netzebenenabständen und damit nach diesen „affinen" Strukturelementen enge Impfbeziehungen[2]) auf.

Der Begriff der „partiellen Isomorphie" soll, entsprechend dem klassischen Brauch des Begriffes „Isomorphie", also nicht nur geometrische Analogien bezeichnen, sondern zugleich enge wechselseitige Impfbeziehungen und damit die Möglichkeit der Mischkristallbildung in irgendeinem Bereich des Zustandsfeldes[3]) umfassen. Er unterscheidet sich also nur dadurch von der echten bzw. „totalen" Isomorphie, daß die metrischen und energetischen Analogien und damit die Impfbeziehungen sich lediglich auf einzelne, die affinen, Netzebenen und ihre Normalenabstände beschränken, während diese bei der echten Isomorphie für alle Netzebenen vorhanden sind.

Wie Tabelle 1 weiter lehrt, ist die Alizarinstruktur aufzufassen als Stapelung praktisch ebener Alizarinmoleküle nach der *c*-Achse. Desgleichen liegen im Kristallgitter der Mekonsäure die Ringebenen der dimeren bzw. noch höher assoziierten Mekonsäurepolymoleküle praktisch parallel (001). Der Einbau des Alizarins in das Mekonsäuregitter erscheint metrisch also einfach als Wechselpackung von Mekonsäuremolekülen und Alizarinmolekülen längs der *c*-Achse, wobei die Orientierung der beiderseitigen Moleküle innerhalb der gemeinsamen Ebene zunächst offen bleibt. Der aktive Einbau des Alizarins erfolgt ausweislich der kristallographisch-optischen Untersuchung des Mischsystems jedoch nicht nach (001)-Mekonsäure (desgleichen wohl nicht nach Flächen der *c*-Zone), sondern nach $0kl$- und hkl-Flächen

---

[1]) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 297 bis 327. Z. angew. Ch. **51/52** (1941) 527 bis 536. [2]) C. Weygand, Hand- und Jahrbuch der Chemie und Physik **2**, III C, 1941 (ab S. 100). [3]) Den Strunzschen Bemühungen (Naturwiss. **1942**, Augustheft), den Begriff der Isomorphie entsprechend seinem klassischen Gebrauch nicht zu sehr ins Formalgeometrische abgleiten zu lassen, schließe ich mich an; ihn allerdings so eng zu fassen, daß selbst *NaCl* und *KCl* nicht mehr als isomorph, sondern nur als isotyp bzw. isostrukturell bezeichnet werden müssen, weil sie erst bei erhöhter Temperatur gute Mischbarkeit aufweisen, scheint mir weder der klassischen Auffassung zu entsprechen noch für Systematik und Fortentwicklung zweckdienlich zu sein.

der Mekonsäure. Die Ursache für den Einbau der Fremdkomponente gerade nach diesen Flächen ist einmal darin zu suchen, daß nur diese Flächen, wie eine Strukturdiskussion ergibt, selber ideal „affin" sind und zugleich „affine Normalenabstände" aufweisen, zum anderen darin, daß die aktiven Gruppen beider Substanzen wegen der Orientierung ihrer Moleküle ∥(001) seitlich zur *c*-Achse wirken.

Nach vorstehendem Ergebnis konnte erwartet werden, daß durch metrisch und energetisch geeigneten „morphotropen" Austausch im Alizarinmolekül weitere anomale Mischungskomponenten gefunden werden würden. Das bestätigte sich auch in hohem Maße. Die systematische Abwandlung des Alizaringrundmoleküls (Anthrachinon) durch Einbau von OH-, NH_2-, $CH_3 \cdot O$-, $CH_3 \cdot NH$-, $COOH$-, SO_3H-, NO_2-Gruppen bzw. Cl- und Br-Atome verschiedenster Zahl und Stellung ergab anomale Mischbarkeit der Mekonsäure mit folgenden 34 weiteren Abkömmlingen des Anthrachinons (Tabelle 2).

Tabelle 2.
Mekonsäure als Trägerkristall für Anthrachinonabkömmlinge.

α-OH-	ss	α-NH_2-	m
β-OH-	ss	β-NH_2-	s
α-CH_3O-	m	α-CH_3NH-	st
1, 2-OH-	st	1, 2-NH_2-	stst
1, 3-OH-	m	2, 3-NH_2-	st
1, 4-OH-	stst	1, 4-NH_2-	stst
1, 5-OH-	ss	1, 5-NH_2-	m
1, 8-OH-	s	1, 8-NH_2-	m
2, 6-OH-	s	2, 6-NH_2-	m
2, 7-OH-	m	—	—
1, 5-CH_3O-	s	2-CH_3, 1-NH_2-	st
1, 2, 3-OH-	st	1, 2, 7-OH-	stst
1, 2, 5-OH-	st	1, 2, 8-OH-	st
1, 2, 6-OH-	stst	1, 2, 4-NH_2-	stst
1, 2, 5, 8-OH-	s	1, 4, 5, 8-NH_2-	m—st
1, 3, 5, 7-OH-	m	—	—
1, 2, 4, 5, 8-OH-	s	—	—
1, 2, 3, 5, 6, 7-OH-	ss	1, 2, 4, 5, 6, 8-OH-	s
Anthrarobin	st	Carminsäure	m

Bemerkenswerterweise sind alle einbaufähigen Farbkomponenten OH- bzw. NH_2- bzw. $CH_3 \cdot O$- bzw. CH_3NH-Abkömmlinge in 1- bis

8-Stellung des Anthrachinons. Abkömmlinge mit Substitutionen in 9-, 10-Stellung waren unwirksam. Desgleichen erhielt ich bisher stets negative Ergebnisse mit *Cl*-, *Br*-, CH_3-, NO_2-, *COOH*- und SO_3H-Abkömmlingen aller Stellungen, sofern nicht zugleich *OH*- bzw. NH_2-Gruppen im Farbstoffmolekül anwesend waren. In letzterem Falle war die Einbaufähigkeit gegenüber dem reinen *OH*- bzw. NH_2-Abkömmling stets stark herabgesetzt bis völlig gelöscht. Die Ursache hierfür dürfte vornehmlich auf die zu große Ausweitung der Moleküldicke, also auf sterische Hinderung, sowie teils auf Abwesenheit eines beweglichen *H*-Atoms zurückzuführen sein[1]).

Die 34 neu gefundenen anomalen Mischsysteme wiesen je nach Güte der energetischen und metrischen Beziehungen der Partner Färbungen aller Stärkegrade (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, stst = sehr stark) auf, waren optisch völlig homgen und stets ausgeprägt pleochroitisch. Ihre kristallographisch-optische Untersuchung zeigte, daß die Gastkomponenten in allen Fällen nach den gleichen Kristallflächen der Mekonsäure eingebaut werden, wie schon für Alizarin gefunden. Hierbei ergab sich stets die gleiche Orientierung des Farbstoffes im Mischverband, nämlich $\mathfrak{a}$ *c*-Mekonsäure. Auch Wachstumshabitus, Tracht und die naturgemäß vorhandenen mannigfachen Trachtbeeinflussungen waren bei allen Mischsystemen analog. Hieraus konnte gefolgert werden, daß sämtliche Farbstoffkomponenten nahe verwandte Kristallstrukturen (partiell-morphotrope Gruppe Groths) und damit manche analogen morphologischen und kristallographischen Eigenschaften aufweisen werden, wie Alizarin. Insbesondere war für sie alle nadeliger Wachstumshabitus zu erwarten mit dem kleinsten Absorptionsindex $\mathfrak{a}$ parallel zur Nadelachse und Orientierung der Molekülebenen senkrecht oder praktisch senkrecht hierzu. Da sämtliche 34 Farbstoffkomponenten kristallographisch wie röntgenographisch noch keinerlei Untersuchung erfahren haben und sich überdies im allgemeinen durch geringe Kristallisationsfreudigkeit auszeichnen, konnten bisher nur acht dieser Farbstoffe auf die Richtigkeit der vorstehenden Schlußfolgerung geprüft werden. Sie bestätigen sämtlich die Erwartung. Bei weiteren Prüfungen ist naturgemäß, wie auch bei echt isomorphen Mischkristallen, stets damit zu rechnen, daß im freien Zustande eine andere Modifikation existent ist als im Mischverband,

[1]) Weitere Ergebnisse siehe ausführliche Arbeit.

so daß ein eventuell abweichendes Ergebnis zunächst noch nichts besagt. In diesem Fall ist prinzipiell zunächst das Polymorphensystem[1]) aufzuklären.

2. System Mekonsäure—Chrysoidin.

Eigene Untersuchungen und Erfahrungen ergaben bald, daß sehr wahrscheinlich nicht Chrysoidin, sondern die freie Chrysoidinbase (*p*-, *o*-Diaminoazobenzol) im anomalen Mischverband vorliegen dürfte. Es gelang bisher jedoch nicht, diese letztere in Form solcher Kristalle zu erhalten, daß eine kristallographisch-röntgenographische Untersuchung mit Spezialmethoden möglich gewesen wäre.

Die von O. LEHMANN ebenfalls bereits gefundene Anfärbbarkeit von Mekonsäure durch Bismarckbraun sowie insbesondere die eigene Feststellung, daß Methylrot nicht nur mit Phthalsäure, sondern auch mit Mekonsäure prachtvoll rubinrote, optisch homogene pleochroitische Mischkristalle bildet, ließen vermuten, daß außer den aktiven Gruppen besonders der Bau des Azobenzolkerns für die Einbaufähigkeit dieser Farbstoffkomponenten von Wichtigkeit sei. Es wurde demgemäß nach solchen Abkömmlingen des Azobenzols gesucht, die möglichst gleichräumig mit Methylrot waren, starke aktive Gruppen besaßen und den gestreckten Bau des Azobenzolgerüstes aufwiesen. Auf diesem Wege wurden dann bisher die folgenden 12[2]) neuen Gastkomponenten für Mekonsäure gefunden (in Tabelle 3 mit * gekennzeichnet).

Die Mischungssysteme auch dieser Gruppe waren stets homogen gefärbt und ausgesprochen pleochroitisch. (Leichtigkeit und Intensität der Färbung sind wiederum durch die Bezeichnungen s, m, st usw. angedeutet.) Ihre kristallographisch-optische Untersuchung ergab, daß der aktive Einbau der Farbkomponente auch bei ihnen nicht nach (001) und kaum nach Flächen der *c*-Zone, sondern im allgemeinen nur nach $0kl$- bzw. hkl-Flächen der Mekonsäure erfolgt. Ob und wieweit diese letzteren Einbauflächen mit jenen der Alizaringruppe identisch sind, kann noch nicht angegeben werden. In beiden Fällen ist jedoch, wie im System Phthalsäure-Methylrot[3]) bereits gefunden, nicht nur mit einem affinen Netzebenenpaar als Verwachsungsebene zu rechnen, sondern mit affinen Zonenbereichen von

---

[1]) C. WEYGAND, Hand- und Jahrbuch der Chemie und Physik 2, III C, 1941 (ab S. 100). [2]) Weitere Beispiele siehe ausführliche Arbeit. [3]) A. NEUHAUS, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 297 bis 327.

Tabelle 3. Mekonsäure als Trägerkristall für Azobenzolabkömmlinge.

Nr.	Substanz	
1.	Azobenzol	neg.
2.*	p-OH-Azobenzol	m
3.*	p-NH_2-Azobenzol	m
4.*	p-$N(CH_3)_2$-Azobenzol	st
5.*	$\langle\;\rangle NH\cdot N=N\cdot\langle\;\rangle$ (Diazoamidobenzol)	st
6.	$H_2N\cdot\langle\;\rangle N=N\cdot\langle\;\rangle$ NH_2	st
7.	$H_2N\langle\;\rangle N=N\cdot\langle\;\rangle$ NH_2 NH_2	stst
8.*	$H_2N\cdot\langle\;\rangle N=N\langle\;\rangle$ CH_3 CH_3	st
9.*	$HO\langle\;\rangle N=N\cdot\langle\;\rangle$ $COOH$ NO_2 (Alizaringelb 2 G)	st
10.*	$(CH_3)_2N\cdot\langle\;\rangle N=N\langle\;\rangle$ $COOH$ (Methylrot)	sts
11.*	$H_2N\langle\;\rangle N=N\cdot\langle\;\rangle\cdot SO_3H$	m
12.	$(CH_3)_2N\cdot\langle\;\rangle N=N\cdot\langle\;\rangle\cdot SO_3H$ (Helianthin)	m
13.*	$HO\langle\;\rangle N=N\cdot\langle\;\rangle SO_3H$ OH (Tropäolin O)	st
14.*	$H_2N\cdot\langle\;\rangle N=N\cdot\langle\;\rangle SO_2\cdot NH_2$ NH_2 (Prontosil rubrum)	stst
15.*	$HO\langle\;\rangle N=N\cdot\langle\;\rangle\cdot O\cdot C_2H_5$ $COOH$ (Alizaringelb 5 G)	m
16.*	$(CH_3)_2N\langle\;\rangle N=N\cdot\langle\;\rangle SO_3\cdot CH_3$	s

$(0kl)$ und (hkl), wie schon die Tendenz dieser Systeme zu gerundetem Wachstum der einbauenden Mekonsäureflächen anzeigt.

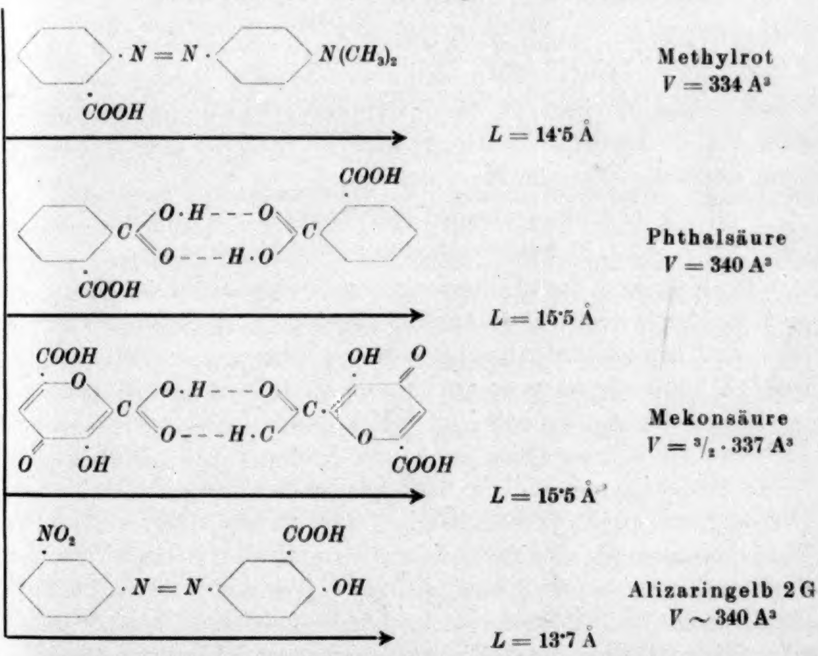
Daß auch in diesem Falle naturgemäß mannigfache und interessante Trachterscheinungen zu beobachten waren, sei nur erwähnt.

Zum Nachweis der partiell-isomorphen Beziehungen der Glieder dieser morphotropen Reihe von anomalen Mischsystemen mit Mekonsäure wäre wiederum die Kenntnis ihrer Kristallstrukturen notwendig. Bis auf Methylrot[1]) und p-Aminoazobenzol[2]) haben die genannten Farbstoffe aber noch keinerlei kristallographische oder röntgenographische Untersuchung erfahren. Letztere zwei Gastkomponenten wiederum sind für einen Strukturvergleich nicht sehr günstig, Methylrot, weil es sehr niedrig symmetrisch kristallisiert (triklin) und eine recht allgemeine Lage der Moleküle in der Zelle aufweist, und p-Aminoazobenzol, weil es ausweislich des Mischungstestes und in Übereinstimmung mit einer überschlägigen Berechnung von Länge und Volumen des Einzelmoleküls (mit Hilfe allgemeiner

[1]) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 297 bis 327. [2]) Strukt. Ber. d. Z. Kristallogr. **3**, 768 (1933 bis 1935).

Struktur- und Abstandsdaten) schon nahe der metrischen Toleranzgrenze der anomalen Mischpartner dieser Reihe liegt. Die metrischen Abweichungen zwischen Mekonsäure und *p*-Aminoazobenzol werden also größer sein als bei idealeren Mischungspartnern dieser Reihe. Solche sind indes bisher noch nicht kristallographisch und röntgenographisch hinreichend aufgeklärt. Daß dennoch nicht nur Methylrot, sondern auch *p*-Aminoazobenzol die für partiell-isomorphe Mischpartner geforderten Strukturanalogien zur Mekonsäure besitzt, zeigen die Tabellen 4a und b (dazu [1])).

Tabelle 4a. Partiell-isomorphe Substanzen.



Die in Tabelle 4a verzeichneten sehr engen Beziehungen zwischen Bau, Raumbedarf und Länge der einzelnen Bausteine von Methylrot, Phthalsäure und Mekonsäure, die gleicherweise vorzügliche anomale Mischbarkeit des ersteren Farbstoffs mit den zwei letzteren Substanzen und die nachgewiesenen idealen partiell-isomorphen Beziehungen zwischen Methylrot und Phthalsäure [1]) lassen es auch ohne explizite

[1]) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **103** (**1941**) **297** bis **327**.

Darstellung nicht zweifelhaft erscheinen, daß ähnliche Beziehungen auch für Methylrot und Mekonsäure bestehen müssen.

Tabelle 4b. Partielle Isomorphie: Mekonsäure-*p*-Aminoazobenzol.

	Mekonsäure	*p*-Aminoazobenzol
a (Å)	19·5	13·69 ($a' = a \cdot \sin\beta = 13{\cdot}3$)
b (Å)	16·0	5·60
c (Å)	6·48	14·2 ($c' = c \cdot \sin\beta = 13{\cdot}8$)
$\measuredangle\beta$	90°	81° 49′
W-Habitus	nadlig $\parallel c$	nadlig $\parallel b$
$L_{ber.}$ [1])	15·5 Å	13·7 Å
Opt. Orientierung .	$n_\alpha \parallel c$	$n_\alpha = \mathfrak{a} \parallel b$

Die Gegenüberstellung der Gitter von Mekonsäure und *p*-Aminoazobenzol (Tabelle 4b) ergab, daß $\mathfrak{a}$ des anomalen Mischkristalls parallel *c*-Mekonsäure liegt. Da die Absorptionsfarbe aber im wesentlichen vom *p*-Aminoazobenzol bestimmt wird, so folgt für dessen Orientierung zur Mekonsäure im Mischsystem:

b-Aminoazobenzol $\parallel$ *c*-Mekonsäure,

also (010)-Aminoazobenzol $\parallel$ (001)-Mekonsäure.

Ein Vergleich der Abmessungen dieser beiden Netzebenen ergibt tatsächlich sehr einfache wechselseitige Gitteranalogien, wenn man statt des schiefwinkligen 010-Netzes ein aus a und c' (siehe Tabelle 4b) konstruiertes rechtwinkliges setzt. Dann ist $2 \times a$-Mekonsäure rund $3 \times a$-Aminoazobenzol und b-Mekonsäure $\sim a$- bzw. c'-Aminoazobenzol. Bei dieser Orientierung der beiderseitigen Gitter würden ferner die Langachsen und die Benzolebenen der Partnermoleküle parallel oder nahe parallel zueinander bzw. zum affinen Netzebenenpaar zu liegen kommen, wie eine Betrachtung der optischen Bezugsrichtungen des *p*-Aminoazobenzols, seiner Zellendimensionen in (010) und der aus allgemeinen Strukturdaten errechneten Moleküllängen ergibt. Damit wären aber nicht nur die metrischen, sondern auch bereits energetische Voraussetzungen partiell-isomorpher Mischbarkeit erfüllt. Die Untersuchung idealerer Mischglieder aus dieser anomalen Mischreihe ist im Gange.

3. Phthalsäure — Azobenzolabkömmlinge.

Die engen partiell-isomorphen Beziehungen zwischen Mekonsäure und Phthalsäure einerseits und Methylrot andererseits (Tabelle 4a)

[1]) Aus allgemeinen Strukturdaten und Abstandswerten (Strukturbericht der Z. Kristallogr.).

legten naturgemäß die Frage nahe, ob Phthalsäure auch alle übrigen Gastkomponenten der Mekonsäure einzubauen vermag. Untersuchungen ergaben, daß das zwar für fast alle Azobenzolabkömmlinge (ausgenommen Alizaringelb 2 G und 5 G) zutrifft, daß Phthalsäure sich hinsichtlich der Anthrachinonabkömmlinge aber abweichend verhält. Die Erklärung für letztere Abweichungen dürfte darin zu suchen sein, daß beide Trägerkristalle eine dimolekulare Bausteinkonfiguration aufweisen, die der Azobenzolkonfiguration nahe verwandt ist (Tabelle 4a und [1])), daß Mekonsäure darüber hinaus im Gitter aber sehr wahrscheinlich noch höhere Polymerisate bildet [Parallellagerung der Dimoleküle in (001) unter Orientierung aller Benzolringe ‖ (001)] und damit zugleich eine Konfiguration enthält, die in gewissen Richtungen der des Anthrachinongerüstes nahe entspricht. Das abweichende Verhalten von Alizaringelb hingegen ist nicht metrischer Natur, sondern offensichtlich energetisch bedingt, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Auch alle Mischsysteme der Phthalsäurereihe waren optisch homogen, ausgeprägt pleochroitisch und wiesen zum Teil noch intensivere Färbung auf als die entsprechenden Systeme mit Mekonsäure (z. B. Phthalsäure—Prontosil rubrum). Auf strukturelle Verwandtschaftsbeziehungen der Partner dieser Gruppe soll hier jedoch nicht eingegangen werden, da sie infolge der geringen Symmetrie der Phthalsäure und der sehr allgemeinen Lage der Phthalsäure-Doppelmoleküle in der Zelle weniger durchsichtig sind als bei den entsprechenden Systemen der Mekonsäure.

4. Orientierte Verwachsungen partiell-isomorpher Mischpartner.

Bei der Natur der orientierten Verwachsungen als „partiell-isomorphe" Systeme mit 1- bis 2-dimensionalen metrischen, energetischen und Impfbeziehungen zwischen den Partnergittern, d. h. also bei ihrer Natur als Vorstufe der partiell-isomorphen Mischsysteme [2]), müssen die Partner der letzteren Systeme stets auch befähigt sein, nach gewissen (den affinen) Netzebenen bzw. Gitterlinien orientiert miteinander zu verwachsen.

Die Richtigkeit dieser Forderung konnte an einer größeren Anzahl dieser Systeme auch bereits experimentell bestätigt werden, z. B.:

[1]) A. Neuhaus, Z. Krist. (A) **103** (1941) 297 bis 327. [2]) A. Neuhaus, Angew. Chem. **51/52** (1941) 527 bis 536.

1. 1, 2, 4-Triaminoanthrachinon auf (100)-Mekonsäure.
2. Methylrot auf (100)-Mekonsäure.
3a. Prontosil rubrum auf (100)-Mekonsäure.
3b. „ „ „ (010)-Phthalsäure.
4. Helianthin auf (100)- und (011)-Mekonsäure.
5. $4 \cdot NH_2$, $2', 3 \cdot CH_3$-Azobenzol—Mekonsäure und Phthalsäure. (Weiteres siehe ausführliche Arbeit.)

5. Über Natur und Rolle der verknüpfenden Kräfte partiell-isomorpher Mischpartner.

Nachdem die metrischen Beziehungen zwischen den Partnern der bekannt gemachten anomalen Mischsysteme in den Grundzügen abgeleitet werden konnten, sind nunmehr noch die energetischen Verhältnisse, also die den anomalen Verband bewirkenden Kräfte, zu behandeln. Tabellen 2 bis 4 lehren hierzu:

a) Die Grundmoleküle der benutzten zwei Farbstoffgruppen, Anthrachinon und Azobenzol lassen sich weder in Mekonsäure noch in Phthalsäure gitterabhängig einbauen. Dasselbe gilt für solche Abkömmlinge, die keine Gruppen mit ausgesprochen assoziierenden Tendenzen haben, wie *Cl*- oder CH_3-Anthrachinon bzw. -Azobenzol. Hieraus folgt, daß die schwachen Kraftwirkungen von Benzolkernen bzw. der Azogruppe bzw. von *Cl* oder CH_3 zwar ausreichend sind, um Moleküle der gleichen Art zum Kristallverband zusammenzulagern, nicht aber, um die metrisch und energetisch weniger gut aufeinander abgestimmten anomalen Mischpartner zusammenzuzwingen. Hierzu ist offensichtlich wenigstens eine ausgesprochene Dipolgruppe notwendig.

b) Vergleicht man Amino- und Oxyabkömmlinge der Farbstoffgrundmoleküle unter sonst gleichen Verhältnissen, so ergibt sich allgemein, daß erstere für die anomale Mischbildung mit Mekonsäure und Phthalsäure als Trägerkristall deutlich günstiger sind als letztere. Aus dem Untersuchungsgut folgt weiter, daß $CH_3 \cdot NH$- und $(CH_3)_2N$-Gruppen merklich stärker wirken als NH_2 und *OH*. Aus beiden Feststellungen folgt, daß wir es bei allen Aminoabkömmlingen offenbar mit dem Anstreben von Ammoniumkonfigurationen zu tun haben, daß die Hauptverknüpfungskräfte in diesen Fällen also Salzbildungskräfte sind. Für die Verknüpfung von *COOH*-Gruppen und nicht methylierten *OH*-Gruppen hingegen dürfte die Annahme von *H*-Brücken-Bildung wahrscheinlicher sein als die einer

Oxoniumsalzbildung. (Erstere würde einen umgekehrten Gang der Verknüpfungsstärke verlangen als die Salzbildung, nämlich $O-H-O > O-H-N > N-H-N$.) Für Methoxyabkömmlinge schließlich wären Oxoniumsalzbildung und H-Brücken wohl gleicherweise zu diskutieren.

c) Vergleicht man Mono-OH- bzw. Mono-NH_2-Abkömmlinge mit Di- und Tri-Abkömmlingen, so ergibt sich allgemein, daß letztere sich stärker einbauen lassen als erstere. Geht man zu noch mehr aktiven Gruppen über, so nimmt die Fähigkeit zu anomaler Mischbarkeit allmählich wieder ab, weil nunmehr der Einfluß der metrischen und sterischen Hemmungen dominierend wird. Maximale anomale Mischbarkeit ist also gebunden an ein Optimum metrischer und energetischer Beziehungen, derart, daß starke verknüpfende Gruppen stärkere metrische und sterische Abweichungen ertragen als schwache (z. B. Tabelle 2: Tetramino-Anthrachinon).

d) Bei vorstehenden Betrachtungen ist die Stellung der aktiven Gruppen, sowohl innerhalb des Moleküls der Gastkomponente wie des Trägerkristalls, noch außer Betracht gelassen worden. Daß aber Stellungseinflüsse, die Größe und Richtung des Gesamtmoments von Gast- und Wirtmolekülen und deren Wechselwirkung aufeinander beeinflussen, für die partiell-isomorphe Mischbarkeit von größter Bedeutung sind, ist außer Zweifel. Um diese Einflüsse kennenzulernen, d. h. um die diskreten Verknüpfungszentren der Partnermoleküle festlegen zu können, erscheinen die Azobenzolabkömmlinge vorzüglich geeignet (Tabellen 3 und 4a):

Die analoge Konfiguration des Mekonsäure- und des Phthalsäuredoppelmoleküls und die vorzügliche anomale Mischbarkeit beider mit Methylrot, Bismarckbraun und der Base des Chrysoidins ließen vermuten, daß die beiden *o*-ständigen $COOH$-Gruppen der Phthalsäure bzw. die beiden *o*-ständigen OH-Gruppen bzw. die beiden *m*-ständigen $COOH$-Gruppen der Mekonsäure die Verknüpfung seitens des Trägerkristalls zur Hauptsache bewirken. Zur Prüfung dieser Vermutung wurden Trägerkristall und Gastkomponenten einzeln geeignet variiert.

α) Es wurden Trägerkristalle gesucht, die statt der *o*-ständigen $COOH$-Gruppen der Phthalsäure OH- bzw. NH_2-Gruppen aufwiesen. Als solche schienen Salicylsäure und Anthranilsäure in geeigneten Lösungsmitteln brauchbar. Der Kristallisationstest mit Methylrot als Gastkomponente ergab in beiden Fällen positive Ergebnisse,

und zwar homogen gelb gefärbte, pleochroitische Mischkristalle, allerdings von merklich weniger tiefer Färbung als für Mekonsäure bzw. Phthalsäure gefunden. *COOH* im Trägerkristall ist also merklich wirksamer als *OH* bzw. NH_2 gleicher Stellung (weitere Untersuchungen sind im Gange).

β) Phthalsäure und Mekonsäure unterscheiden sich dadurch von einander, daß erstere die *COOH*-Gruppen in *o*-Stellung, letztere diese in *m*-Stellung aufweist. Auf diesem Unterschied müßte sich ein Konstitutionstest aufbauen lassen. Hierzu wurden solche Gastkomponenten gesucht, die im Gegensatz zu Methylrot keine aktiven Gruppen in *o*-Stellung, statt dessen aber solche in *m*-Stellung aufweisen. Das ist für beide Alizaringelb-Präparate (von Meister, Lucius & Brüning) der Fall. Der Mischungstest ergab für beide gute anomale Mischbarkeit mit Mekonsäure, aber schlechte bzw. keine Mischbarkeit mit Phthalsäure! Sterische und metrische Einflüsse kommen als Erklärung nicht in Frage. Damit lassen sich nunmehr erste Aussagen über die genaue Lokalisierung der beiderseitigen verknüpfenden Zentren machen:

Im System Mekonsäure—Methylrot erfolgt die Verknüpfung über die zwei *o*-ständigen *OH*-Gruppen der Mekonsäure und die *o*-ständige *COOH*-Gruppe sowie die $(CH_3)_2N$-Gruppe des Methylrots.

Im System Phthalsäure—Methylrot erfolgt die Verknüpfung über die beiderseits vorhandenen *o*-ständigen *COOH*-Gruppen sowie über eine *o*-ständige *COOH*-Gruppe und die $(CH_3)_2N$-Gruppe[1]).

Im System Phthalsäure—Alizaringelb 2 G erfolgt keine oder keine merkliche Verknüpfung, weil beiderseitige Dipolgruppen weder in *o*- noch in *m*-Stellung vorhanden sind.

Im System Mekonsäure—Alizaringelb erfolgt die Verknüpfung zur Hauptsache über die beiderseits *m*-ständigen *COOH*-Gruppen, verstärkt durch die Assoziation der zweiten *m*-ständigen *COOH*-Gruppe mit der *m*-ständigen NO_2-Gruppe und der *OH*-Gruppe.

Die verknüpfenden Kräfte beruhen also je nach Art der vorhandenen Partnergruppen teils auf Ammoniumsalzbildung, teils auf Oxoniumsalzbildung und teils auf der Bildung von *H*-Brücken. Der universale Charakter der Mekonsäure als Trägerkristall (sie vermag auch mit Malachitgrün, Methylviolett u. a. gänzlich andersartig konstituierten organischen Farbkomponenten tief gefärbte anomale

---

[1]) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 297 bis 327.

Mischsysteme zu bilden; eine Aufklärung dieser Systeme ist bisher noch nicht versucht worden) beruht hiernach also darauf, daß sie in beiden Ringen viel mehr assoziationsbefähigte Gruppen enthält als Phthalsäure, so daß die verschiedensten Abstandsmöglichkeiten der aktiven Gruppen vorgebildet sind.

Die den anomalen Mischverband aufbauenden Kräfte der vorstehend bekanntgemachten partiell-isomorphen Mischsysteme entsprechen also nach Natur und Wirkungsweise jenen, die die organischen Molekülverbindungen wie auch die Kristalle Molekülgitter bildender Substanzen bauen[1]). Trotz dieser Gemeinsamkeit bestehen zwischen partiell-isomorphen Mischsystemen und Molekülverbindungen aber ganz wesentliche Unterschiede. Erstere erfordern sehr spezielle metrische (pseudodreidimensionale) Voraussetzungen beider Partner, die zwar auch das einzelne Molekül, darüber hinaus aber insbesondere die Kristallstruktur betreffen. Es sind, wie früher bereits dargelegt[2]), wachstumsmechanisch betrachtet, rhythmisch abwechselnde, orientiert verwachsende Schichten von Träger- und Gastsubstanz lediglich nach wenigen, ganz bestimmten (den affinen) Netzebenen. Der Verteilungszustand der Gastkomponente, also die Schichtdicke, ist kryptokristallin bis quasimolekular. Partiell-isomorphe Mischsysteme sind demgemäß keine einphasigen Systeme, sondern nehmen eine Zwischenstellung zwischen Ein- und Zweiphasigkeit ein. Molekülverbindungen hingegen (desgleichen echte isomorphe Mischkristalle) sind chemisch und physikalisch einphasige Gebilde. Auch sie stellen zwar gewisse metrische, mehr noch sterische, Anforderungen an die Komponentenmoleküle, wie die neueren Untersuchungen E. Hertels und seiner Mitarbeiter[3]) gezeigt haben, da anders eine genügend dichte und damit stabile Raumpackung nicht entstehen könnte, doch betreffen diese Anforderungen lediglich das einzelne chemische Molekül, nicht die Kristallstruktur der Komponenten. (Natürlich kann und wird es vorkommen, daß auch die Komponenten von Molekülgittern partiell-isomorph sind. In diesen Fällen müßte sich unter geeigneten Versuchsbedingungen anomale Mischbarkeit auch verwirklichen lassen.)

Damit ergäben sich für die vorstehenden anomalen Mischsysteme organischer Verbindungen durchaus gleichartige metrische und

---

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., 1927. [2]) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 297 bis 327; **104** (1942) 197 bis 224. [3]) E. Hertel und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) ab 1930.

energetische Gesetzmäßigkeiten, wie sie für die Glieder der anomalen Eisensalmiakkristalle früher bereits gefunden wurden, deren Mischungsmechanismus als anomale Betätigung der komplexbildenden Kräfte auf der Grundlage pseudodreidimensionaler Gitteranalogien der Komponenten gedeutet werden konnte[1]).

Auf die Bedeutung der Erscheinung der „partiellen" Isomorphie für die Kristallisationsreinigung, für hartnäckig anhaftende Verunreinigungen bzw. Mitfällungen sowie für Trennungen und schließlich Konstitutions- und Konfigurationsteste sei nur kurz hingewiesen.

Herrn Direktor Dr. O. Bayer, I.G. Farben, Werk Leverkusen, und meinem Kollegen Prof. Dr. Cl. Schöpf bin ich für die Überlassung bzw. Beschaffung der zahlreichen benötigten Substanzen zu großem Dank verpflichtet, letzterem überdies für manche Auskünfte in organisch-chemischen Dingen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Beschaffung des benutzten Heiztisches.

1) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) 97 (1937) 28 und 112.

Darmstadt, den 16. November 1942, Mineralog. Inst. d. Techn. Hochschule.

Ergebnis des Preisausschreibens der Auerforschungsstiftung.

Die Auerforschungsstiftung hatte im Jahre 1940 vier Preisaufgaben gestellt, die sich auf das Arbeitsgebiet des Freiherrn Dr. CARL AUER VON WELSBACH bezogen.

Zu der Preisaufgabe Nr. 1

„Der Wirkungsgrad des Gasglühlichtes ist zu erhöhen"

sind zwölf Einsendungen eingegangen, von denen eine Einsendung mit einem Preis von 5000.— RM. und eine weitere mit einem Preis von 2000.— RM. ausgezeichnet wurden. Außerdem erhielten vier weitere Einsendungen eine Anerkennung von je 750.— RM.

Zu der Preisaufgabe Nr. 2

„Die technischen Einrichtungen der bekannten Gasleuchten (einschließlich der Glühkörper) sind zu verbessern"

waren drei Einsendungen eingegangen; davon wurde eine Arbeit mit einer Anerkennung von 1000.— RM., die beiden anderen Einsendungen mit einer Anerkennung von je 750.— RM. ausgezeichnet.

Die Preisaufgabe Nr. 3

„Für Thorium oder Thoriumverbindungen ist ein neues wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden"

führte zu elf Einsendungen. Hiervon wurde eine Einsendung mit einem Preis von 5000.— RM., zwei Einsendungen mit Preisen von je 2000.— RM. und eine vierte Einsendung mit einem Preis von 1500.— RM. ausgezeichnet. Ferner erhielten je eine Einsendung eine Anerkennung von 1000.— RM., 750.— RM. bzw. 500.— RM.

Zu der Preisaufgabe Nr. 4

„Für Thorium ist ein schnellanalytisches Mikro-Bestimmungsverfahren zu finden, bei dem die Anwesenheit von anderen Seltenen Erden nicht stört. — Eine Meßgenauigkeit von etwa 1 Gewichtsprozent wird gefordert"

gingen nur drei Einsendungen ein. Da keine der Einsendungen die Preisaufgabe beantwortete, mußte von der Zuteilung eines Preises abgesehen werden, und es konnte nur einer Einsendung eine Anerkennung von 750.— RM. zugesprochen werden.

Außerhalb des Preisausschreibens gingen drei Einsendungen ein, die sich im weiteren Sinne auf das Arbeitsgebiet des Freiherrn Dr. CARL AUER VON WELSBACH bezogen. Hiervon erhielten eine Einsendung eine Anerkennung von 500.— RM., die beiden weiteren Einsendungen eine Anerkennung von zusammen 500.— RM.

Der Vorstand der Auerforschungsstiftung hat beschlossen, in nächster Zeit ein neues Preisausschreiben bekanntzugeben, um damit wiederum die Bearbeitung von für unsere Volkswirtschaft wichtigen Fragen anzuregen und zu fördern.

Autorenregister von Band 191.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Sachregister zu Band 189—191.

Jahreszahlen:

Band **189** von Juli bis Dezember 1941.
Band **190** von Januar bis Juni 1942.
Band **191** von Juli 1942 bis Januar 1943.

Autorenregister zu Band 189—191.

Jahreszahlen:

Band **189** von Juli bis Dezember **1941**.
Band **190** von Januar bis Juni **1942**.
Band **191** von Juli 1942 bis Januar 1943.

Buchbesprechungen.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule. Institut für anorganische und physikalische Chemie. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. — Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.